

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra

Laurynas Krikščikas

SMULKIŲJŲ ATMOSFEROS AEROZOLIO DALELIŲ KILMĖS NUSTATYMAS
SPYGLIUOČIŲ MIŠKO APLINKOJE TAIKANT AEROZOLIŲ
MASIŲ SPEKTROMETRIJOS IR TEIGIAMO MATRICOS FAKTORIZAVIMO METODUS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Aplinkos ir cheminės fizikos studijų programa

Studentas

Darbo vadovas

Konsultantas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Laurynas Krikščikas

dr. Vidmantas Ulevičius

dr. Genrik Mordas

prof. habil. dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2017

Turinys

1	Literatūros apžvalga	6
1.1	Aerozoliai atmosferoje	6
1.1.1	Pagrindinės sąvokos ir apibrėžimai	6
1.1.2	Aerozolio dalelių klasifikavimas pagal dydžius	7
1.1.3	Aerozolio dalelių formavimosi ir augimo vyksmai	8
1.2	Teigiamas matricos faktorizavimas	9
1.2.1	PMF uždavinio formuluotė	9
1.2.2	PMF sprendinių nevienareikšmiškumo problema	12
1.3	Įvadas į aerozolių masių spektrometriją	13
1.3.1	Pagrindiniai aerozolių masių spektrometrijos principai ir privalumai	13
1.3.2	Aerozolių masių spektro komponentai ir molekuliniai fragmentai	15
1.3.3	PMF metodu rekonstruoti aerozolio dalelių šaltinių masės spektrai	16
2	Tyrimo metodika	20
2.1	Tyrimo techninė įranga	20
2.1.1	Atmosferos aerozolio cheminės sudėties stebėsenos masių spektrometras ACSM	20
2.1.2	Aerodinaminis aerozolio spektrometras	24
2.2	Eksperimento duomenų analizėje naudota programinė įranga	26
2.2.1	ACSM duomenų apdorojimo ir analizės programinė įranga	26
2.2.2	PMF uždavinio sprendimo programinė įranga ir vartotojo sąsaja	27
2.3	Oro masių pernašos trajektorijų modeliavimas	28
2.4	Eksperimento vietovės charakteristikos ir matavimų parametrai	29
3	Matavimo duomenų analizė ir rezultatai	30
3.1	ACSM organikos sando eigos laike apžvalga	30
3.2	Aerozolio šaltinių nustatymas taikant PMF metodą	31

	3
3.2.1 Optimalaus faktorių skaičiaus parinkimas	31
3.2.2 Sprendinio rotacinio neapibrėžtumo kontrolė.....	37
3.2.3 Aerosolio šaltinių tyrimas naudojant PMF modelio rezultatus	41
3.2.3.1 Koncentracijos padidėjimo epizodų analizė	41
3.2.3.2 Antrinio aerosolio faktorių prigimties tyrimas	43
3.2.4 Rezultatų apibendrinimas	50
Išvados	51
Literatūros sąrašas	52
Summary.....	56
I Priedas	57
Padėka.....	61

Įvadas

Atmosferos aerolio tyrimų aktualumas pagrįstas aerolio dalelių įtaka klimato kaitos, atmosferos cheminių vyksmų procesams bei neigiama įtaka žmonių sveikatai [1, 2]. Minėtų efektų kiekybiniam įvertinimui ir prognozavimui reikalingos išsamios žinios apie atmosferoje vykstančius aerolio formavimosi ir cheminių virsmų procesus. Viena iš aerolio mokslo sąsajų su praktiniais taikymais aplinkosaugoje – dominuojančių atmosferos aerolio šaltinių indentifikavimas ir charakterizavimas, reikalingas pramonės, transporto, žemės ūkio objektų įtakos kietųjų dalelių emisijoms įvertinti.

Ankstesniuose tyrimuose nustatyta, kad, tam tikromis aplinkybėmis, organinės kilmės aerolis gali sudaryti apie 20 – 90 % submikroninio atmosferos aerolio masės [3], todėl aktualūs eksperimentiniai metodai, kurių pagalba įmanomi atmosferos aerolio organinės frakcijos tyrimai. Vienas jų – aerolių masių spektrometrija: tai aerolio cheminės sudėties tyrimo metodų grupė, suteikianti galimybę atlikti organinės kilmės atmosferos aerolio charakterizavimą pagal cheminę sudėtį beveik realiu laiku [4]. Dėl didelės aerolių masių spektrometrų laikinės skyros (nuo 1 - 30 min.), įmanoma stebėti aerolio cheminės sudėties kaitos procesus, kurių trukmė yra valandų eilės.

Aerolių masių spektrometrijos duomenų analizę ir interpretavimą dažnai apsunkina didelis duomenų kiekis – matavimų laikotarpis dažnai apima kelis mėnesius ar net metus, o eksperimentinis spektras, kuriame yra nuo 120 iki 300 spektrinių kanalų, fiksuojamas kas 1 – 30 min. Esant dideliems duomenų masyvams, paranku naudoti matematinius algoritmus ir statistinius metodus, skirtus atlikti duomenų analizę. Šiame darbe naudojamas duomenų analizės metodas – teigiamas matricos faktorizavimas (angl., *Positive matrix factorization - PMF*) [5]. Šio metodo esmė yra masės spektro laikinės eigos matricos išskaidymas į du komponentus: šaltinių cheminės sudėties (spektrų) matricą ir šaltinių koncentracijos laikinės sekos matricą. Pagrindinis metodo privalumas – galimybė gauti informaciją apie atmosferos aerolio šaltinių cheminę sudėtį neturint jokios *a priori* informacijos.

Šio **darbo tikslas** – pritaikyti aerozolių masių spektrometrijos ir teigiamo matricos faktorizavimo (PMF) metodus organinės kilmės atmosferos aerozolio dalelių šaltinių identifikavimui bei jų indėlių į bendrą aerozolio kiekį nustatymui.

Darbo uždaviniai:

- 1) Nustatyti šiltojo sezono metu rytų Lietuvoje, spygliuočių miško aplinkoje, vyravusius organinės kilmės atmosferos aerozolio šaltinius, taikant teigiamo matricos faktorizavimo metodą aerozolių masių spektrometrijos duomenų analizėje.
- 2) Apibūdinti organinės kilmės aerozolio koncentracijos kaitos tendencijas, naudojant teigiamo matricos faktorizavimo analizės rezultatus bei atgalines oro masių pernašos trajektorijas.
- 3) Tiriant antrinio organinės kilmės aerozolio savybes, nustatyti jo šaltinius ir indėlį į bendrą organinės kilmės aerozolio masę šiltojo sezono metu spygliuočių miško aplinkoje.

1 Literatūros apžvalga

1.1 Aerosoliai atmosferoje

1.1.1 Pagrindinės sąvokos ir apibrėžimai

Aerosoliai yra dviejų fazių – dujų ir jose išsilaikančių dalelių (skysto ir kieto būvio), sistema. Aerosoliai susiformuoja vykstant dujų virsmo dalelėmis bei medžiagų suirimo (mechaninio ir cheminio) procesams. Elementariausi aerosolių pavyzdžiai – dulkės, dūmai, garai. Reikia paminėti, jog terminas „aerosoliai“ dažnai žargoniškai naudojamas turint omenyje tik dujose suspenduotas skystas ir kietas daleles ir, išties, daugumoje atmosferos aerosolio tyrimų nagrinėjamos tik kietų ir skystų aerosolio dalelių savybės. Aerosolių dalelėms apibūdinti mokslinėje literatūroje naudojamas terminas „*particulate matter* – *PM*“ (angl.), o lietuviškas termino analogas – „kietosios dalelės“ – KD. Kadangi lietuviškas termino atitikmuo neatspindi fakto, jog aerosolio dalelės gali būti tiek kietos, tiek skystos, šiame darbe naudojamas terminas „aerosolio dalelės“, o trumpinys – „PM“.

Aerosoliai gali būti klasifikuojami pagal jų geometrinę formą, cheminę sudėtį, atsiradimo mechanizmą ir kt. – griežtos klasifikacijos nėra, ji dažniausiai priklauso nuo tyrimo ar taikymo konteksto, tačiau galima paminėti kelias sąvokas naudojamas šiame rašto darbe:

1. Pirminis aerosolis – tiesiai iš šaltinio į atmosferą patekęs, chemiškai nepakitęs aerosolis [6].
2. Antrinis aerosolis – aerosolis, sudėtyje turintis atmosferoje vykstančiose cheminėse reakcijose suformuotų dalelių [6].
3. Antropogeninės kilmės aerosolis – dėl žmonių (pramonės, ūkio, transporto) veiklos susiformavęs aerosolis.
4. Biogeninės kilmės aerosolis – dėl natūralių gamtos reiškinių susiformavęs (dažniausiai augalinės kilmės) aerosolis.
5. Organinio aerosolio dalelės; organinės kilmės aerosolio dalelės – aerosolio dalelės, savo sudėtyje turinčios organinių junginių.

Aerosolio dalelių dydis yra vienas svarbiausių parametru nagrinėjant jų elgseną dujinėje terpėje. Nuo dalelių dydžio priklauso jų gyvavimo (išsilaikymo dujinėje terpėje) trukmė ir kinetikos ypatybės. Aerosolio dalelėms priskiriamas dydžių (diametru) intervalas 1 nm – 100 μm. Didesnių nei 100 μm dalelių gyvavimo trukmė yra pakankamai maža, lyginant su tyrimuose aktualiais laiko tarpais, o 1 nm apatinės ribos pasirinkimas atspindi matavimo prietaisų aptikimo ribas ir yra sąlyginis, nes dalelių dydžių riba tarp molekulinės ir aerosolio sistemų nėra aiškiai apibrėžta [7].

Sferinės aerolio dalelės dydžio matas yra jos diametras. Dydžio mato priskyrimas neidealioms sferinėms arba nesferinėms (pluoštams, aglomeratams) dalelėms yra sudėtingesnis uždavinys, priklausantis nuo matavimo metodo ar dalelių savybių, aktualių konkrečiam taikymui. Dažnai sutinkamas apibrėžimas – *ekvivalentus aerodinaminis diametras* – tai taip parinktas vienetinio tankio (1g/cm^3) hipotetinės sferinės dalelės diametras, kad jos nusėdimo greitis esant fiksuotoms sąlygoms būtų toks pats, kaip realios nesferinės dalelės [7]. Ekvivalentaus aerodinaminio diametro formuluotė naudinga nusakant dalelių, didesnių nei $0,1\ \mu\text{m}$ dalelių elgseną sistemose, kur jų inercijos savybės svarbiausios: kvėpavimo takuose, cikloniniuose separatoriuose, impaktoriuose, filtruose ir kt.

Aerolio dalelių koncentracija yra parametras, nusakantis aerolio dalelių kiekį, tenkantį jas supančios dujinės terpės tūrio vienetui. Dažniausiai dalelių koncentracija yra matuojama sumine dalelių mase arba dalelių skaičiumi tam tikrame dujų tūryje, matavimo vienetai - $\mu\text{g/m}^3$ arba n/m^3 (n – dalelių skaičius jas ribojančios dujinės terpės tūryje).

Atmosferos aerolio tyrimų srityse dažnai sutinkami žymėjimai PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_1 . Šie žymėjimai nurodo, kokia viršutinė dalelių dydžio riba turima omenyje: skaičius žymėjime reiškia viršutinę dalelių dydžio ribą mikrometrais, pvz., PM_1 reiškia visas daleles, turinčias mažesnę už $1\ \mu\text{m}$ aerodinaminį diametą. TSP (angl., *total suspended particulate*) žymėjimas reiškia, jog imant mėginį tiriamoms dalelėms netaikomi instrumentiniai dydžių apribojimai.

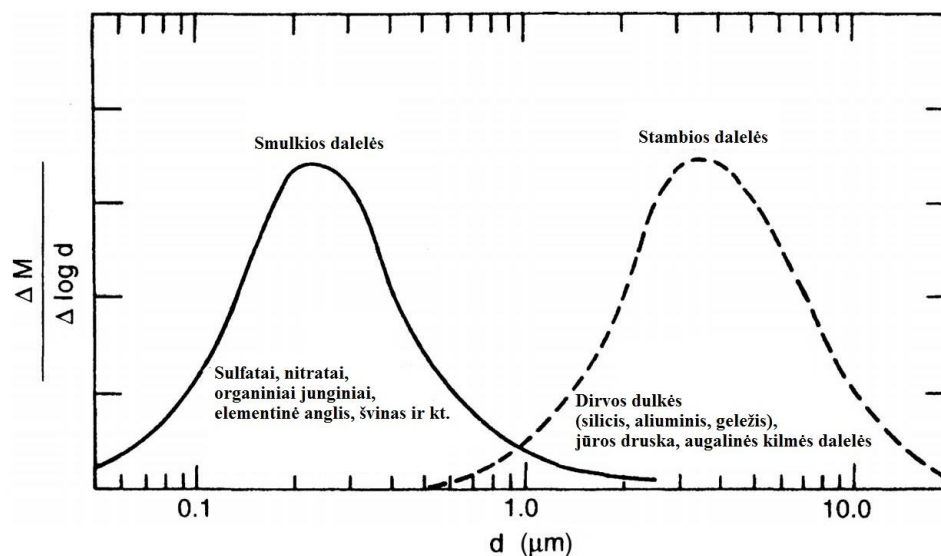
1.1.2 Aerolio dalelių klasifikavimas pagal dydžius

Atmosferos aerolis yra polidispersinis – jį sudarančios dalelės yra įvairių dydžių, besiskiriančių keliomis eilėmis. Kadangi aerolio fizinės savybės stipriai priklauso nuo dalelių dydžių, o aerolio dalelių dydžiai yra labai plačiame intervale, egzistuoja tam tikras klasifikavimo metodas - viso dalelių dydžių intervalo suskirstymas į atskiras modas (mažesnius intervalus), kuriose dalelės turi bendras, tai modai būdingas, savybes. Skiriamos kelios aerolio dalelių modos [7]:

1. Nukleacinė moda ($0,005 - 0,1\ \mu\text{m}$) – mažiausia atmosferinių aerolio moda pagal masės koncentraciją ir dalelių dydį, tačiau didžiausia pagal dalelių kiekį. Nukleacinei modai priklausančios dalelės susiformuoja dėl cheminių reakcijų, vykstančių atmosferoje, bei dėl įvairių medžiagų degimo procesų. Nukleacinės modos dalelių gyvavimo trukmė yra nuo kelių minučių iki kelių valandų.

2. Akumuliacinė moda ($0,1 - 2 \mu\text{m}$) pasižymi tuo, kad joje sutelkta beveik visa mažų dalelių masė ir tuo, jog beveik visos dalelės joje yra sukurtos degimo procesų ir dujinių junginių kondensacijos proceso atmosferoje. Akumuliacinės modos dalelių gyvavimo trukmė yra kelių savaitių eilės.
3. Stambioji moda - tai aerosolių dalelės didesniais nei $2 \mu\text{m}$ aerodinaminiais diametrais. Beveik visos dalelės šioje modoje susidaro dėl natūralių arba žmogaus sukeltų mechaninių procesų (dulkės). Stambiosios modos dalelių gyvavimo trukmė yra nuo kelių valandų iki kelių dienų.

Iš anksčiau pateiktos klasifikacijos aišku, jog skirtingi aerosolio dalelių dydžių intervalai yra susiję su skirtinga prigimtimi: smulkiosios dalelės dažniausiai susidaro dėl cheminių procesų (pvz., medžiagų degimo bei fotocheminių reakcijų atmosferoje), o stambiosios dalelės paprastai yra dėl mechaninių procesų į orą patekusios dalelės, dirvožemio dulkės, biologinės kilmės stambios (augalų) dalelės bei jūros druska. Tipinis dalelių dydžių pasiskirstymas miesto aplinkoje pagal dydį ir masės dalį pateiktas 1 pav.



1 pav. Tipinio dalelių dydžių pasiskirstymo miesto aplinkoje iliustracinė schema. Parengta pagal [7].

1.1.3 Aerosolio dalelių formavimosi ir augimo vyksmai

Aerosolių dalelių formavimosi ir augimo vyksmus lemia trys procesai – koaguliacija, kondensacija bei dujų virsmas dalelėmis [8]:

1. Koaguliacija. Normaliomis sąlygomis dauguma aerosolio dalelių yra padengtos drėgme, todėl susidūrusios jos sulimpa. Dvejoms aerosolio dalelės susidūrus, susiformuoja nauja, didesnė

dalelė. Šiam procesui vykstant uždaroje sistemoje, didėja vidutinis aerodinaminis diametras – dalelės pereina į kitas modas.

2. Kondensacija (heterogeninė nukleacija). Tai yra dalelių augimo vyksmas, kai garų dalelės nusėda (kondensuojasi) ant kieto būvio aerolio dalelės. Jei sistemoje nėra dalelių, kondensacijos procesas sąlygoja naujų dalelių atsiradimą.
3. Dujų virsmas dalelėmis (homogeninė nukleacija). Atmosferoje esančių dujinių junginių cheminėse reakcijose gali susidaryti normaliomis sąlygomis galintys kondensuoti junginiai. Kondensacijos produktai gali nusėsti ant aerolyje esančių dalelių (heterogeninė nukleacija) arba iš kondensacijos produktų gali susidaryti naujos dalelės nukleacinėje modoje (dujų virsmas dalelėmis - homogeninė nukleacija).

Sistemoje, kurioje nėra dalelių, aerolio susidarymas prasideda nuo dujų virsmo dalelėmis. Anksčiau minėti trys procesai realioje atmosferoje vyksta vienu metu, t.y., jie yra konkuruojantys.

1.2 Teigiamas matricos faktorizavimas

1.2.1 PMF uždavinio formuluotė

Šiame skyriuje (1.2) naudojamos sąvokos „aerolio dalelių šaltiniai“, „koncentracija“ ir kt., tačiau pateikiama bendra, nesusieta su aerolių masių spektrometrija, matematinė PMF uždavinio formuluotė, turint omenyje, jog teigiamo matricos faktorizavimo metodo taikymas galimas įvairiose aplinkotyros srityse. Taip pat reikia pažymėti, kad šis skyrelis yra tik apžvalginio pobūdžio – nėra detalus metodo aprašymas. Čia pateikta sutrumpinta informacija, sudaryta naudojantis detaliais PMF metodo aprašymais, pateiktais literatūroje [5, 9, 10, 11].

Teigiamas matricos faktorizavimas (angl., *Positive Matrix Factorization* – *PMF*) yra vienas iš faktorinės analizės metodų. Faktorinės analizės metodai naudojami eksperimentiškai stebimų kintamųjų pasiskirstymo aprašymui, mažesnio skaičiaus tiesiogiai nestebimų kintamųjų (faktorių) atžvilgiu. PMF atveju tai yra matematinis pagrindinės (koncentracijų) matricos X išskaidymas į du dauginamuosius – G – faktorių koncentracijų matricą ir F – faktorių cheminių sudėčių (spektrų) matricą [5]:

$$X = GF + E. \quad (1)$$

E – likučių matrica – eksperimentinės X matricos ir ją aproksimuojančios $X' = GF$ matricos skirtumas:

$$\mathbf{E} = \mathbf{X} - \mathbf{X}'. \quad (2)$$

Metodo pavadinime esantis žodis *teigiamas* atspindi faktą, jog matricos \mathbf{X} faktorizavimas atliekamas taip, kad matricose \mathbf{G} ir \mathbf{F} nebūtų neigiamų elementų:

$$g_{ik}, f_{kj} \geq 0. \quad (3)$$

(1) ir (2) išraiškas galima užrašyti \mathbf{X} , \mathbf{G} , \mathbf{F} ir \mathbf{E} matricų elementams:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (4)$$

$$e_{ij} = x_{ij} - x'_{ij} \quad (5)$$

Indeksas i žymi mėginio arba eksperimento reikšmės numerį, datą, o indeksas j žymi analizę, pvz., m/z masės spektro liniją, cheminį elementą ar pan., p yra faktorių skaičius, parenkamas prieš atliekant (1) lygties sprendimą. PMF uždavinio sprendimui mažiausiųjų kvadratų metodu naudojama funkcija Q , kuri yra likučių matricos \mathbf{E} elementų ir matricos \mathbf{X} elementų matavimo neapibrėžčių σ_{ij} santykių suma:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2. \quad (6)$$

Ši funkcija yra PMF sprendinio (\mathbf{X} aproksimacijos) kokybės matas. Likučių e_{ij} normavimas matavimų neapibrėžtimis σ_{ij} leidžia mažiausiųjų kvadratų analizėje įskaityti matavimo rezultato patikimumą, t.y., duomenys su didesniu signalo – triukšmo santykiu turės didesnę įtaką \mathbf{X} matricos aproksimavimui (\mathbf{G} ir \mathbf{F} pavidalams), o duomenys su mažesniu signalo – triukšmo santykiu – mažesnę. PMF uždavinį sprendžiantys algoritmai minimizuoja funkciją Q matricų \mathbf{G} ir \mathbf{F} elementų atžvilgiu:

$$\{\mathbf{G}, \mathbf{F}\} = \arg \min_{\mathbf{G}, \mathbf{F}} Q. \quad (7)$$

Sprendinių, su skirtingomis funkcijos Q vertėmis, rinkinys gaunamas kelis kartus iniciavus PMF sprendimo algoritmą skirtingoms pradinėms sąlygoms (\mathbf{G} ir \mathbf{F} elementams). Mažiausia Q vertė rinkinyje atitinka sprendinį su geriausia matricos \mathbf{X} aproksimacija, t.y., su mažiausia likučių matricos \mathbf{E} elementų suma. Verta paminėti, kad sprendinys su mažiausia Q verte visame sprendinių rinkinyje yra tik

matematinė prasme geriausias sprendinys. Gauti faktorių sudėties profiliai F ir koncentracijų laikinės eigos G turi turėti fizikinę prasmę (atspindėti realius aerozolio dalelių šaltinius), tad geriausio PMF sprendinio atrankoje reikia remtis šiais kriterijais [12]:

1. Ar pasirinkta Q reikšmė yra funkcijos (6) globalaus minimumo taškas?
2. Ar yra sprendinių su artimomis Q vertėmis, geriau atspindinčių realias aplinkos sąlygas?

Atsakyti į pirmąjį klausimą lengviau parinkus sąlyginai didelį (laikoma, kad pakanka apie 100 [13]) sprendimo algoritmo iniciavimų, esant skirtingoms pradinėms sąlygoms, skaičių. Paprastai tariant – tikimybė algoritmui surasti globalaus minimumo tašką didėja, didinant algoritmo iniciavimų skaičių. Į antrą klausimą atsakyti sudėtingiau, nes optimalaus sprendinio parinkimas reikalauja modeliuotojo patirties ir išankstinės informacijos apie faktorių cheminę (spektrinę) sudėtį. Galimi atrankos kriterijai – PMF analizėje gautų faktorių cheminių (spektrinių) sudėčių ir koncentracijų laikinių eigų koreliacijos su išoriniais (PMF analizei nepriklausančiais) duomenimis [14]. Sprendinys, kurio parametrai geriausiai koreliuoja su išoriniais duomenimis, yra laikytinas optimaliausiu sprendiniu.

Anksčiau išvardinti optimaliausio sprendinio parinkimo kriterijai ir metodai taikomi, kai nagrinėjamas sprendinių su vienodų faktorių skaičiumi rinkinys. Absoliuti funkcijos Q (6) vertė netinka sprendinio su tinkamiausiu faktorių skaičiumi (parametru p) parinkimui, nes Q yra duomenų matricos dydžio ($m \times n$) ir faktorių skaičiaus funkcija. Atsižvelgiant į pastarąją savybę, Q funkcija dažnai normuojama į vadinamąjį sprendinio laisvės laipsnių skaičių, kuris taip pat yra ($m \times n$) ir p funkcija [15]:

$$Q_{exp} = m \times n - p \times (m + n). \quad (8)$$

Jei X aproksimacija atlikta taip, kad matricos E elementai e_{ij} artimi neapibrėžtims σ_{ij} ($(e_{ij}/\sigma_{ij})^2 \approx 1$) ir dvitiesio modelio prielaidos (laike pastovūs spektriniai profiliai F su laike kintančiu indėliu G) tinka sprendiniui, tada sprendinys, su santykiu Q/Q_{exp} , artimiausiu 1, yra laikytinas optimaliausiu sprendiniu [14][15]. Jei sprendinio Q/Q_{exp} vertė yra $\gg 1$, tai gali reikšti, jog neapibrėžtys σ_{ij} nurodytos neteisingai (per mažos), parinktas per mažas skaičius faktorių arba dvitiesio modelio prielaidos netinka dėl realių šaltinių spektrinių profilių kitimo laike. Sprendinio Q/Q_{exp} vertė $\ll 1$ reiškia tai, jog modelyje naudotos neapibrėžčių vertės σ_{ij} per mažos [14]. Kadangi praktiniame PMF taikyme dažnai susiduriama su laike kintančiais realių šaltinių profiliais (sudėtimis), pasitaiko netikslumų neapibrėžčių skaičiavimuose, nežinomos PMF sprendinių neapibrėžtys, todėl nėra patartina naudoti Q/Q_{exp} santykį kaip absoliutaus sprendinio kokybės parametą. Vietoje to, patartina stebėti šio dydžio santykinį pokytį keičiant faktorių skaičių. Staigus Q/Q_{exp} santykio sumažėjimas, pridėjus papildomą faktorių PMF analizėje, atspindi ženklų

likučių matricos E elementų sumos sumažėjimą, reiškiantį, jog papildomo faktoriaus įvedimas į modelį sąlygojo matematine prasme geresnio sprendinio gavimą [15].

Be matematinių kriterijų, skirtų sprendinio su tinkamiausiu faktorių skaičiumi atrankai, ne mažiau svarbu ir tai, jog analizėje gauti faktoriai turėtų fizikinę – loginę prasmę, t.y., jų spektrai turi būti unikalūs, pvz., turėti išskirtinių savybių, nesikartoti sprendinyje, o laikinės koncentracijų sekos atspindėti realius procesus ir neatkartoti kitų sprendinio faktorių koncentracijos laikinių sekų. Per mažas PMF analizėje parinktas faktorių skaičius pasireiškia faktoriais, turinčiais kelių realių aerozolio dalelių šaltinių požymių, o per didelis faktorių skaičius pasireiškia keliais faktoriais, kurie atspindi vienodus aerozolio šaltinius arba procesus (angl., *factor splitting*) [14].

Naudinga indikacija, jog parinktas faktorių skaičius per mažas, yra struktūrų buvimas $(e_{ij}/\sigma_{ij})^2$ (Q_i) laikinėje sekoje. Kai kurių aerozolio dalelių šaltinių aktyvumas pasižymi tam tikru periodiškumu laike (autotransporto aktyvumas piko valandomis miesto aplinkoje, biomasės deginimas namų ūkių šildymo reikmėms bei kt.), kas sąlygoja panašų periodiškumą išmatuotoje aerozolio koncentracijos laikinėje eigoje. Jei faktorių skaičius per mažas, modelis neaproksimuoja aerozolio koncentracijos kitimo, susijusio su tam tikru šaltiniu ar procesu, ir tai gali sąlygoti tam tikras struktūras normuotų likučių kvadratų $(e_{ij}/\sigma_{ij})^2$ laikinėje eigoje, pvz., periodiškus maksimumus piko valandomis [16].

Apibendrinant anksčiau aptartus kriterijus, optimalus sprendinio faktorių skaičius yra toks, kai, esant kiek įmanoma didesniai p , visi sprendinio faktoriai turi loginę – fizikinę prasmę (faktoriai atspindi atmosferoje vykstančius procesus ir/arba realius aerozolio šaltinius), o jo parinkimas turi būti atliekamas atsižvelgiant į faktorių spektrų ir laikinių koncentracijos eigų koreliacijas su atitinkamais šaltinių spektrais ir šaltinių žymenų laikinėmis eigomis bei vertinant Q/Q_{exp} kitimą ir normuotų likučių kvadratų $(e_{ij}/\sigma_{ij})^2$ dinamiką laike, esant skirtingoms parametro p vertėms.

1.2.2 PMF sprendinių nevienareikšmiškumo problema

Praktiniame PMF metodo taikyme dažnai pasitaiko, jog sprendinio G ir F matricos nėra unikalios sprendinio Q vertės atžvilgiu, t.y., egzistuoja grupė tiesinių transformacijų, kurias atlikus su matricomis G ir F , sprendinio Q vertė nesikeičia [14]. Matematiškai tai galima užrašyti taip:

$$\bar{G} = GT, \bar{F} = T^{-1}F, \quad (9)$$

$$X' = GF = GTT^{-1}F = \bar{G}\bar{F}. \quad (10)$$

Išraiškose (9) ir (10) T yra nevienetinė transformacijos matrica, o T^{-1} – jai atvirkštinė matrica. Vienas iš tokių matricų pavyzdžių (keturių faktorių, $p=4$, atveju) [5]:

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & a \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, T^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -a \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

čia a - reali konstanta. Tokio tipo matrica atitinka tiesinę matricų G ir F transformaciją (10), kai matricoje G antras stulpelis yra padauginamas iš a ir pridamas prie ketvirtojo stulpelio. Atitinkamai, matricoje F ketvirta eilutė yra padauginama iš a ir atimama iš antros eilutės. Atlikus tokią matricų transformaciją matricos X' elementai nepasikeičia, o iš to išplaukia, kad nesikeičia ir sprendinio Q vertė. (11) išraiškoje pateiktos matricos vadinamos paprastosiomis transformacijos matricomis ir bet kokią transformaciją, tenkinančią (10) išraišką, galima išreikšti paprastosiomis transformacijos matricomis [11].

Literatūroje G ir F matricų transformacijos vadinamos rotacijomis, o PMF sprendinių nevienareikšmiškumas vadinamas rotaciniu nevienareikšmiškumu (angl., *rotational ambiguity*). Pagal PMF uždavinio formuluotę, G ir F elementai privalo būti teigiami. Šis suvaržymas sumažina galimų rotacijų skaičių, t.y., rotacijos turi būti tokios, kad minėtose matricose neatsirastų neigiamų elementų. Jei dėl G ir F elementų neneigiamumo apribojimo nėra įmanomos jokios paprastosios rotacijos, tai reiškia, jog gautas sprendinys yra unikalus (neturi rotacinio dviprasmiškumo). Toks atvejis praktiniame PMF taikyme retas, tačiau įmanomas, jei matricose G ir F yra pakankamai daug nuliui artimų elementų [14]. Metodinė rotacinio sprendinių nevienareikšmiškumo kontrolė ir apribojimas plačiau aptariami 2.2.2 ir 3.2.2 skyriuose.

1.3 Įvadas į aerolių masių spektrometriją

1.3.1 Pagrindiniai aerolių masių spektrometrijos principai ir privalumai

Atmosferos aerolio cheminės sudėties tyrimuose, besiremiančiuose aerolio dalelių medžiagos surinkimu ant filtrų, impaktoriaus plokštelių ar pan., susiduriama su keliomis problemomis būdingomis pastariesiems metodams [17]:

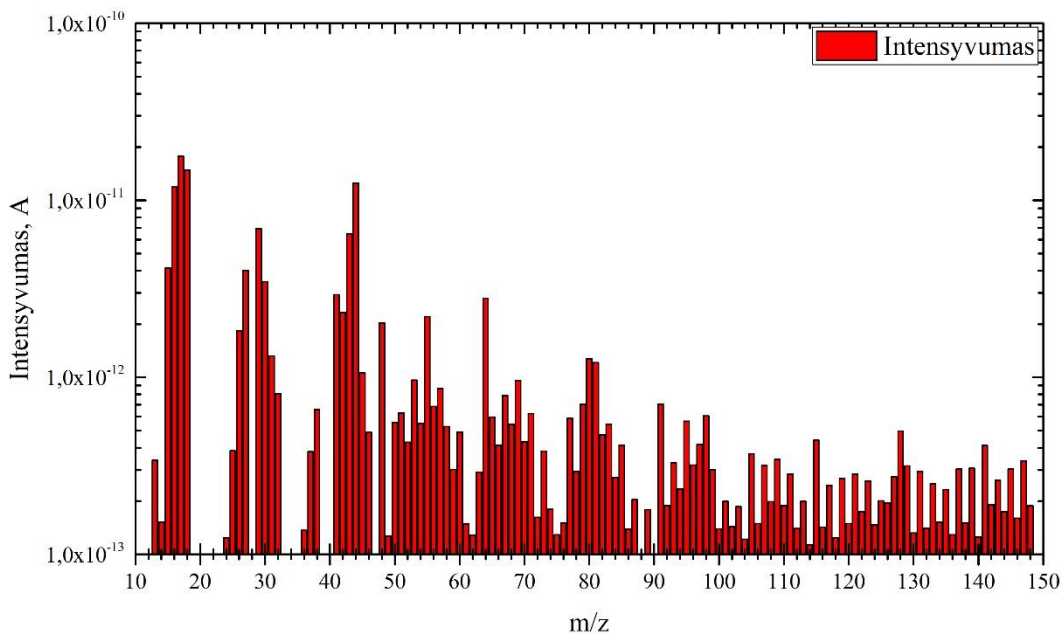
1. **Maža laikinė skyra.** Dažnai reikia surinkti minimalų aerolio medžiagos (analitės) kiekį tam, kad būtų galima konstatuoti jos buvimą ėminyje, t.y. – kad jos pakaktų ėminio cheminės sudėties analizei. Ant filtro surinktos analitės masės kiekis yra jos koncentracijos atmosferos aerolyje ir

aerozolio surinkimo prietaiso našumo (oro srauto - siurbimo spartos) funkcija. Praktikoje dažnai pasitaikantis atvejis yra kai norint išmatuoti analitės koncentraciją atmosferos aerolyje, tenka taikyti pakankamai ilgas ėminio ėmimo trukmes (nuo kelių valandų iki keleto parų). Tokiais atvejais prarandama informacija apie analitės koncentracijos kitimą aerolio dalelių rinkimo metu, o su ja – ir galimybė tirti aerolio cheminės sudėties kaitos procesus, trumpesnius už ėminio ėmimo laiką.

2. **Lakių cheminių junginių nestabilumas aerolio filtre arba ant impaktoriaus plokštelės.** Per laiko tarpą, praėjusį nuo aerolio dalelių surinkimo pradžios iki cheminės analizės, iš aerolio filtro gali išgaruoti lakūs cheminiai junginiai, o reaktyvūs cheminiai junginiai filtro matricoje gali reaguoti tarpusavyje – esant tokiems vyksmams ėminio matricoje nėra išsaugoma reprezentatyvi informacija apie atmosferos aerolio cheminę sudėtį – matavimo rezultatai gali būti neteisingai interpretuojami.

Išvardintus du netiesioginių atmosferos aerolių matavimų trūkumus kompensuoja realaus laiko aerolių masių spektrometrija: eksperimentinis spektras (aerolio cheminės sudėties informacija) fiksuojamas kas 1 – 30 min., priklausomai nuo prietaiso tipo, o pats matavimas vykdomas tiesiogiai – nenaudojant bandinio matricos.

Detalesnis su šiuo darbu susijusio aerolių masių spektrometro aprašas pateiktas 2.1.1 skyriuje. Trumpai apibendrintą (neatsižvelgiant į metodo realizacijos variantus) prietaiso veikimo principą galima nusakyti taip: per prietaiso įėjimo angą aerolis patenka į aerodinaminių lęšių sistemą, kurioje suformuojamas dalelių pluoštelis (angl., *aerosol particle beam*) ir iš srauto dalinai pašalinamos dujos. Gautas dalelių pluoštelis juda tiesiai link keramikinio garintuvo (420 – 600 °C), kuriame yra išgarinami aerolyje esantys garūs cheminiai junginiai. Garų pavidalo cheminiai junginiai keliauja į jonizatorių, kur yra fragmentuojami ir jonizuojami 70 eV energijos elektronais. Susidarę molekuliniai fragmentų jonai patenka į kvadrupolinį masių analizatorių, kuris vienu metu praleidžia tik tam tikrą masės ir krūvio santykio vertę atitinkančius molekulinis fragmentus. Informacija apie konkrečią m/z vertę atitinkančių jonų kiekį gaunama matuojant pro masių analizatorių praleistų jonų pluoštelio intensyvumą Faradėjaus jutikliu. Atliekant slenkantį m/z verčių nuskaitymą (*skenavimą*), gaunama masių spektro pavidalo informacija apie aerolio cheminę sudėtį [4, 18]. PMF analizei dažniausiai naudojamas diskretinio pavidalo masės spektras, kuriame m/z vertės yra sveiki skaičiai, išdėstyti vieneto periodu (angl., *Unit Mass Resolution – UMR mass spectrum*). Tokio spektro pavyzdys pateiktas 2 pav.



2 pav. Garaus atmosferos aerolio diskretinio masės spektro pavyzdys.

1.3.2 Aerolių masių spektro komponentai ir molekulių fragmentų kilmė

Aerolių masių spektrometrijos metodais tiriamus atmosferos aerolyje esančius junginius galima suskirstyti į kelias komponentų grupes: sulfatai, nitratai, chloridai, organiniai ir amonio turintys junginiai. Iš vienos pusės – tai pagrindinės smulkių (iki $1\ \mu\text{m}$ – PM_{10}) aerolio dalelių pagrindinės sudedamosios dalys [19], tačiau tokį junginių skirstymą iš dalies lemia ir aerolių masių spektrometrijos metodiniai ypatumai – matuojamos tik karščiui neatsparių (angl., *non-refractory*) – garių cheminių junginių, esančių atmosferos aerolio dalelėse, koncentracijos. Apibrėžimas „garūs“ arba „karščiui neatsparūs aerolio dalelėse esantys junginiai“ yra metodologinis – tai cheminiai junginiai, kurie yra išgarinami per trumpą laiką (iki 5 ms) esant fiksuotai aerolių masių spektrometro garintuvo temperatūrai (paprastai – apie $600\ \text{°C}$). Tuo tarpu, medžiagos, kurios yra negarios esant duotai temperatūrai (pvz., elementinė anglis, dirvožemio dulkės, natrio chloridas), nėra išgarinamos ir detektuojamos [17].

Atmosferos aerolio dalelės pasižymi didele jas sudarančių cheminių junginių įvairove. Dėl junginių fragmentacijos, sąlygotos garintuvo ir jonizatoriaus poveikio, masių spektre matomas molekulių fragmentų spektras, t.y., iš dalies prarandama informacija apie junginių, esančių aerolio dalelėse, struktūrą, tipą ir kilmę. Informacija apie aerolio dalelių cheminę sudėtį prieš fragmentaciją

praktikoje gaunama nagrinėjant grynų cheminių medžiagų (standartų) fragmentacijos struktūrą masių spektre (angl., *fragmentation pattern*). Pvz., žinoma, jog po jonizacijos 70 eV elektronais, sieros rūgštis H_2SO_4 molekulių fragmentų spektre atitinka spektrinius m/z kanalus 48 (SO^+), 64 (SO_2^+), 80 (SO_3^+), 81 (HSO_3^+) ir 98 (H_2SO_4), amonio nitrato NH_4NO_3 fragmentacija pasireiškia atsaku masių spektro kanaluose 30 (NO^+), 46 (NO_2^+), 15 (NH^+), 16, 17 ir 18, chloridai fiksuojami kanaluose 35 ($^{35}\text{Cl}^+$), 36 ($^{35}\text{ClH}^+$), 37 ($^{37}\text{Cl}^+$), 38 ($^{37}\text{ClH}^+$) [17, 20]. Spektriniais m/z > 12 elementai, nepriskirti nitratams, sulfatams, chloridams ir amoniui, yra laikomi organiniais masių spektro komponentais [17]. Kai kuriems masių spektro kanalams gali priklausyti molekuliniai izobarai, kurių kilmė skirtinga, tačiau m/z vertė vienoda, tad skaičiuojant garaus atmosferos aerozolio komponentų (organikos, sulfatų, nitratų ir kt.) koncentracijas, reikia atsižvelgti į šį efektą. Šiam tikslui naudojamos fragmentacijos matricos (angl., *fragmentation tables*), kurios garaus atmosferos aerozolio komponentus išreiškia kaip tiesines eksperimentiškai užregistruoto masių spektro elementų kombinacijas. Minėtos matricos nusako sąryšius tarp skirtingų spektro kanalų, o matricių koeficientai nustatomi pagal laboratorinius eksperimentus - tiriant grynų cheminių medžiagų fragmentaciją ir atsižvelgiant į galimas izobarų interferencijas spektro m/z kanaluose bei santykinės tiriamų medžiagų izotopų gausas [21].

1.3.3 PMF metodu rekonstruoti aerozolio dalelių šaltinių masės spektrai

Vietinės atmosferos aerozolio cheminės sudėties ypatumus lemia vietovėje veikiantys aerozolio dalelių šaltiniai (pvz., biomasės degimas, iškastinio kuro degimo procesai, lakūs organiniai augalų išskiriami junginiai) bei tolimoji oro masių pernaša. Eksperimentiškai išmatuotą garaus atmosferos aerozolio dalelių masių spektrą galima traktuoti kaip skirtingų aerozolių šaltinių cheminių sudėčių funkciją. Pagal teigiamo matricos faktorizavimo uždavinio formuluotę, eksperimente gautas garaus aerozolio spektras yra interpretuojamas kaip tiesinė aerozolio dalelių šaltinių masės spektrų kombinacija. Uždavinio sprendimui palengvinti taikoma prielaida, jog šaltinių cheminė sudėtis (spektrai) yra pastovi visą tiriamąjį periodą.

Literatūroje pateikiami PMF metodu gauti aerozolio šaltinių (faktorijų) spektrai iš geografiškai panašių vietovių dažnai yra panašūs ir palyginami, t.y., turi bendrus charakteringus spektrinius bruožus: panašus tam tikrų spektrinių linijų intensyvumų santykis, ar konkrečios m/z linijos nenulinis (statistiškai reikšmingas) intensyvumas [22]. Pagrindiniai literatūroje išskiriami šaltinių spektrų pogrupiai yra pirminio aerozolio organinės kilmės dalelės ir antrinio (oksiduoto) aerozolio organinės kilmės dalelės. Pirminio organinio aerozolio dalelių pogrupiui priklauso angliavandenilių tipo junginių turinčios

aerozolio dalelės (angl., *Hydrocarbon-like Organic Aerosol – HOA*), biomasės degimo metu susidariusio organinio aerozolio dalelės (angl., *Biomass Burning Organic Aerosol – BBOA*), terminio maisto apdoravimo (kepimo) metu susidariusios organinio aerozolio dalelės (angl., *Cooking Organic Aerosol – COA*). Antrinio aerozolio organinių dalelių pogrupiui priklauso oksiduotos organinio aerozolio dalelės (angl., *Oxygenated Organic Aerosol- OOA*) ir kai kuriais atvejais (priklausomai nuo eksperimento vietovės aplinkos sąlygų) šis faktorius PMF analizėje pasidalina į du komponentus: mažo lakumo oksiduotas organinio aerozolio daleles (angl., *Low-volatility Oxygenated Organic Aerosol – LV-OOA*) ir pusiau lakias oksiduotas organinio aerozolio daleles (angl., *Semivolatile Oxygenated Organic Aerosol – SV-OOA*) [23]. Toliau smulkiau aptariami ir pateikiami išvardintų aerozolio šaltinių spektrų pavyzdžiai.

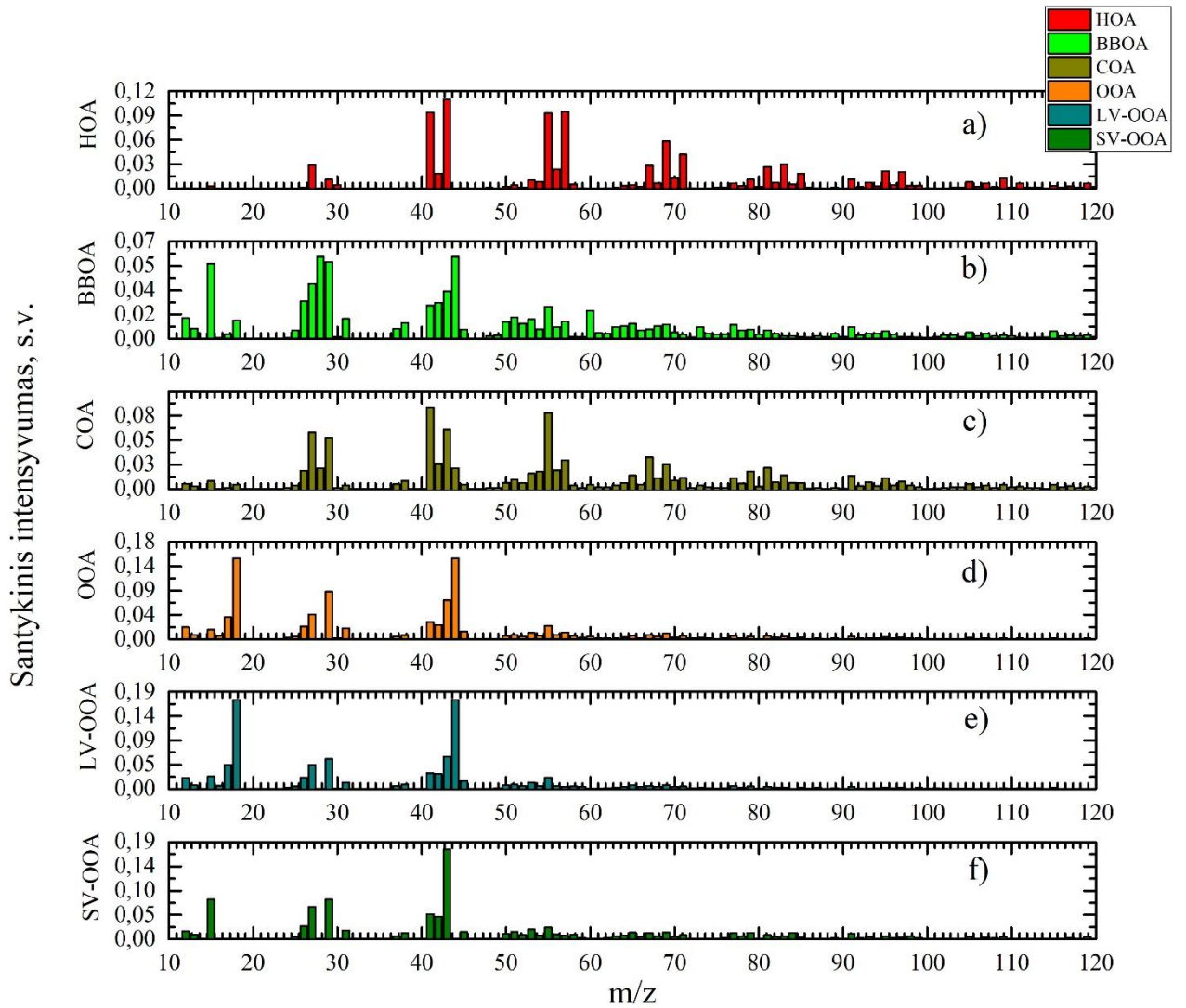
Angliavandenilių turinčios aerozolio dalelės (HOA) (3a pav. [24]). Šio faktoriaus spektras pasižymi alkilų fragmentų buvimo sąlygotomis spektrinėmis linijomis kanaluose 29, 43, 57, 71, 85, 99,... ($C_nH_{2n+1}^+$) ir 27, 41, 55, 69, 83, 97,... (C_nH_{2n-1}), kurios sudaro atitinkamai iki 27% ir 28% suminio spektrinio intensyvumo [23]. Pastebėta, kad šio faktoriaus koncentracija laike koreliuoja su degimo procesų žymenimis (elementine anglimi, CO ir NO_x) ir miesto aplinkoje pasižymi maskimumais piko valandomis, todėl šis spektrinis profilis yra sietinas su autotransporto (iškastinio kuro) emisijomis [25].

Biomasės deginimo metu susidariusios organinio aerozolio dalelės (BBOA) (3b pav. [26]). Šio faktoriaus spektras dažnai būna panašus į angliavandenilių turinčių organinio aerozolio dalelių spektrą, tačiau pasižymi santykinai dideliu intensyvumu spektrinėse linijose m/z 60 ir 73. Žinoma, kad šias linijas atitinka levogliukosano, biomasės degimo žymeklio, molekuliniai fragmentai – $C_2H_4O_2^+$ ir $C_3H_5O_2^+$ [23].

Temperatūrinio maisto apdoravimo metu susidariusios organinio aerozolio dalelės (COA) (3c pav. [26]). Šio faktoriaus spektras yra charakterizuojamas linijomis m/z kanaluose 41 ($C_3H_5^+$), 55 ($C_3H_3O^+$ ir $C_4H_7^+$), 57 ($C_3H_5O^+$ ir $C_4H_9^+$). Šio faktoriaus ypatybė – didelis santykinis linijos m/z 55 intensyvumas – apie 8% suminio spektrinio intensyvumo. Kaip šio faktoriaus charakteristiką galima naudoti ir linijų m/z 55 ir 57 intensyvumo santykį (55/57) (apie 2,9) [25].

Oksiduotos organinio aerozolio dalelės (OOA) (3d pav. [24]). Kaip minėta anksčiau, šis faktorius priklauso antrinio aerozolio dalelių spektrų pogrupiui. Antrinio aerozolio dalelės susidaro, kai atmosferoje vykstant fotocheminiams procesams dujiniai ir lakūs organiniai junginiai oksiduojasi ir pereina į kietąją – dalelių fazę arba kondensuojasi ant ore jau esančių aerozolio dalelių. Išskirtinis šio faktoriaus spektrinio profilio bruožas – didelis m/z 44 linijos (kietosios fazės molekuliniai CO_2^+ fragmentai, atsiradę dėl terminio organinių rūgščių suirimo) santykinis intensyvumas – apie 18% suminio spektro intensyvumo. Spektrinės linijos m/z 44 intensyvumas taip pat atspindi (koreliuoja su) dalelių deguonies ir anglies atomų skaičiaus santykį (O:C) – atmosferinio aerozolio amžiaus (senėjimo)

indikatorių [22]. Tyrimuose [22, 25, 27] parodyta, jog, esant tam tikroms aplinkos sąlygoms, OOA faktorius PMF uždavinio sprendiniuose gali būti išskaidomas į du komponentus: mažo lakumo oksiduotų organinio aerozolio dalelių (LV-OOA) (3e pav. [27]) ir pusiau lakių oksiduotų organinio aerozolio dalelių (SV-OOA) (3f pav. [27]) faktorius. Pagrindinis šių faktorių spektrų skirtumas – skirtingi m/z 44 ir 43 ($C_2H_3O^+$, $C_3H_7^+$) linijų intensyvumų santykiai: $(f_{44}/f_{43})_{LV-OOA} > (f_{44}/f_{43})_{SV-OOA}$. Iš pastarojo teiginio išplaukia, jog LV-OOA faktorius pasižymi didesniu santykinu m/z 44 linijos intensyvumu – didesniu O:C santykiu. Tai reiškia, kad, palyginti su SV-OOA, šis faktorius pasižymi didesniu oksidacijos laipsniu (fotocheminiu amžiumi) [22]. Tyrime [27] parodyta, jog LV-OOA faktoriaus koncentracija laike koreliuoja su aerozolyje esančiais sulfatais ir atmosferiniais oksidantais (O_3 ir NO_2), kas taip pat rodo, jog LV-OOA faktoriaus sudėtyje yra didelio atmosferinio amžiaus, fotocheminių reakcijų paveiktos, antrinio aerozolio dalelės. Priešingai nei LV-OOA, SV-OOA faktorius dėl mažesnio O:C santykio yra laikomas „šviežesniu“ antrinio aerozolio dalelių šaltiniu. Sąvokos „oksiduotas mažai lakus aerolis“ ir „oksiduotas pusiau lakus aerolis“ minėtiems faktoriams priskirtos pagal jų koncentracijų kaitos paros ciklus: LV-OOA faktorius paprastai teigiamai koreliuoja su aplinkos temperatūra – faktoriaus koncentracijos paros maksimumai stebimi kartu su temperatūros paros maksimumais – toks efektas reiškia, jog LV-OOA faktorius termiškai stabilus – mažai lakus [27]. Tuo tarpu, faktoriaus SV-OOA koncentracijos paros ciklas pasižymi maksimumu naktį – esant mažiausiai paros temperatūrai. Šis reiškinys aiškinamas tuo, jog lakių organinių junginių oksidacijos produktai, susidarę dienos metu, kondensuojasi ant atmosferoje jau esančių aerozolio dalelių naktį, esant žemesnei aplinkos temperatūrai [27]. Tyrime [28] teigiama, jog SV-OOA faktorius gali turėti kelis aerozolio dalelių pirmtakus: žiemos sezonu pusiau lakių oksiduotų organinių aerozolio dalelių susidarymą lemia biomasės degimo metu išsiskyrę dujiniai organiniai junginiai, o šiltuoju sezonu didelę įtaką faktoriui turi biogeninės lakių organinių junginių emisijos. Yra žinoma, jog, nepriklausomai nuo susidarymo mechanizmo ar pirmtakų, visų tipų oksiduoti organiniai aeroliai atmosferoje laikui bėgant chemiškai panašėja į LV-OOA daleles – toks reiškinys stebimas dėl atmosferoje nuolat vykstančių fotocheminių procesų [22].



3 pav. Tipinių faktorių spektrų, rekonstruoti taikant PMF metodą aerozolių masių spektrometrijos duomenų analizėje, pavyzdžiai [29].

Visi šiame skyriuje išdėstyti šaltinių (faktorių) spektrai gauti naudojantis laisvai prieinama spektrų biblioteka <http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/> [14, 29]. Verta paminėti, jog PMF metodu gautų faktorių identifikavimas gali būti atliekamas tiek pagal spektrinių linijų buvimą charakteringuose masių spektro kanaluose (ar linijų intensyvumo santykius), tiek naudojantis minėtoje bibliotekoje (ar kitoje literatūroje) esančiais identifikuotų atmosferos aerozolio šaltinių spektrais.

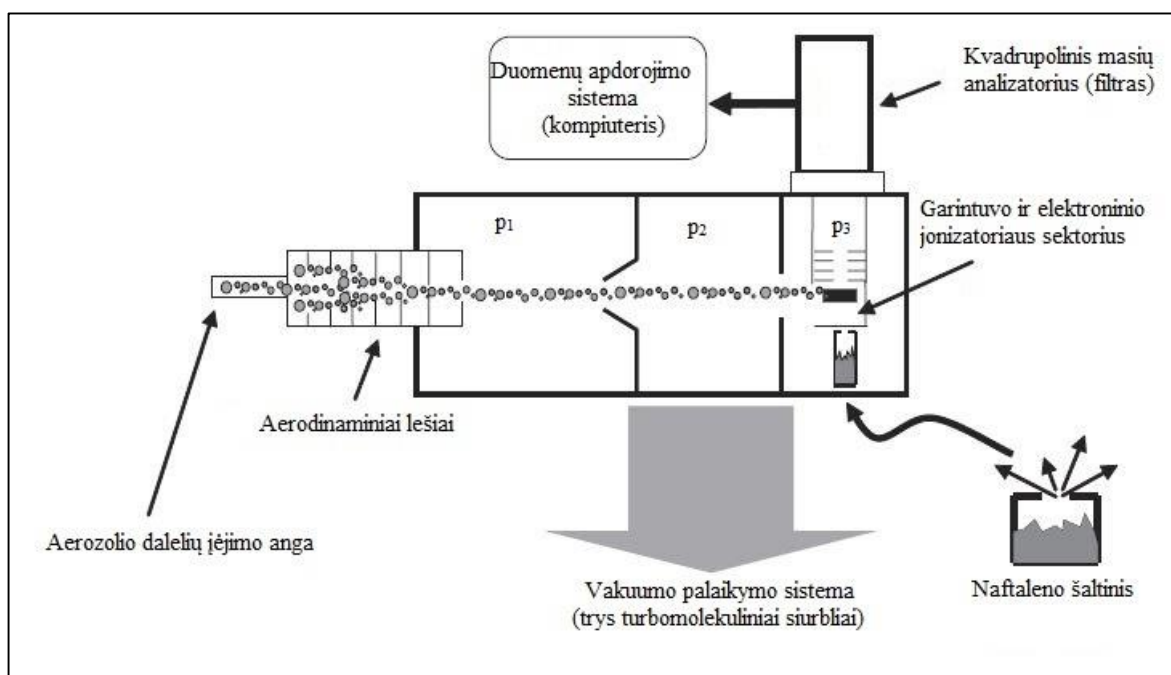
2 Tyrimo metodika

2.1 Tyrimo techninė įranga

2.1.1 Atmosferos aerozolio cheminės sudėties stebėsenos masių spektrometras ACSM

Atmosferos aerozolio cheminės sudėties stebėsenos masių spektrometras (angl., *Aerosol Chemical Speciation Monitor – ACSM*) – tai masių spektrometrijos pagrindu veikiantis prietaisas, skirtas stebėti garaus atmosferos aerozolio sandų (organikos, nitratų, sulfatų, chloridų, amonio) koncentracijos kitimą laike. Pagrindinės ACSM skiriamosios savybės, lyginant su kitais aerozolių masių spektrometrijos prietaisais, yra mobilumas ir galimybė atlikti ilgos trukmės (mėnesių eilės) nenutrūkstančius garaus atmosferos aerozolio cheminės sudėties matavimus. Pažymėtina, jog ACSM matuoja tik aerozolio dalelių, mažesnių nei $1\ \mu\text{m}$ (PM_{10}), cheminę sudėtį.

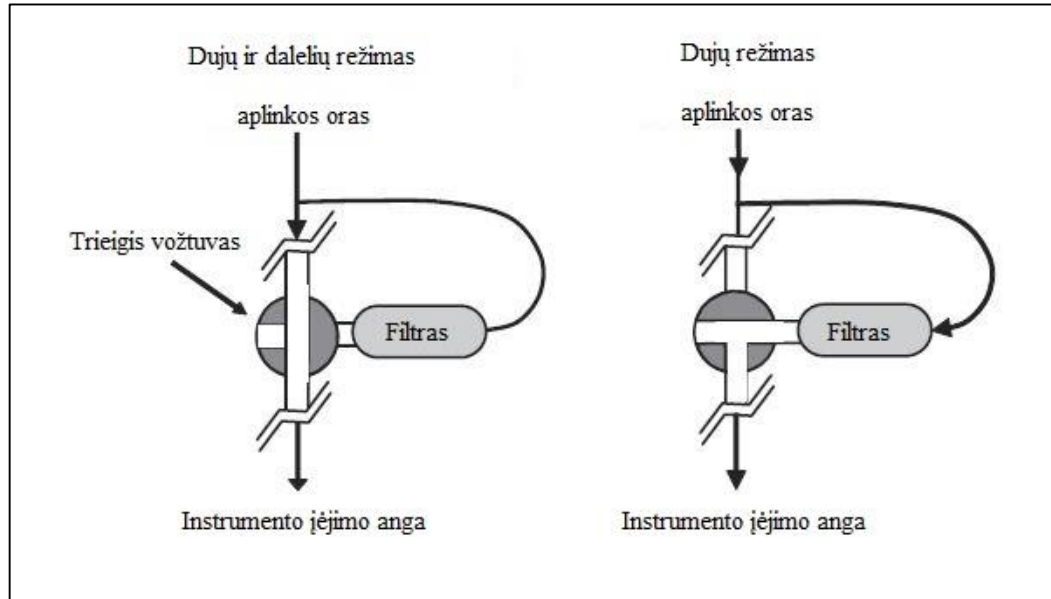
ACSM sudėtiniai komponentai sumontuoti stovė, kurio matmenys: $53,34\ \text{cm} \times 49,53\ \text{cm} \times 86,36\ \text{cm}$. Visas įrenginio svoris – 64 kg. Prietaiso blokinė schema pateikta 4 pav. Įrenginyje yra trys vakuumo sektoriai (4 pav, p_1 , p_2 , p_3), kuriuose slėgiai yra $P_1 > P_2 > P_3$. Vakuumą sistemoje palaiko trys turbomolekuliniai siurbliai – du identiški (*Pfeifer HP300*) naudojami palaikyti vakuumą sektoriuose p_1 ir p_2 , o kitas (*Pfeifer HP80*) – sektoriuje p_3 . Dalelių srautui aerodinaminiuose lęšiuose sukurti naudojamas diafragminis siurblys *Vacuubrand, MDI*. Prietaisui veikiant, aerozolio dalelės patenka į prietaisą pro $100\ \mu\text{m}$ įėjimo angą. Ties prietaiso įėjimo anga oro siurbimo sparta yra apie $85\ \text{cm}^3/\text{min}$. Aerodinaminių lęšių sistemoje iš dalelių ir dujų srauto dalinai pašalinamos dujos bei suformuojamas siauras ašinės simetrijos aerozolių dalelių srautas [30, 31]. Sudarytas dalelių srautas pereina per pirmus du vakuuminius sektorius ir patenka į trečiąjį – garintuvo ir elektroninio jonizatoriaus sektorių (p_3). p_3 sektoriuje dalelių srautas patenka į garintuvą – porėtą keraminį vamzdelį, kaitinamą (600°C) jo viduje esančia volframo vielute. Dalelėse ir dalelių paviršiuje esantys lakūs cheminiai junginiai susidūrimo su keraminiu paviršiumi metu išgaruoja ir patenka į jonizatorių (jonų šaltinį), kuriame yra jonizuojami ir fragmentuojami 70 eV elektronais. Cheminių junginių jonai toliau keliauja į kvadrupolinį masių analizatorių, kur vienu metu praleidžiami tik apibrėžtos m/z santykio vertės jonai. Molekulinių fragmentų jonų srovė elektronų daugintuve paverčiama elektronų srove bei susistiprinama. Gauta elektronų srovė matuojama Faradėjaus detektoriuje, sumontuotame kvadrupolinio masių analizatoriaus bloke. Automatiškai keičiant kvadrupolinio masių analizatoriaus valdymo įtampas, slinkties būdu nuskaitomas visas spektro m/z verčių intervalas (paprastai nuo 1 iki 140). Užregistruotų spektrų korekcijos ir tolesnis apdorojamas yra atliekamas duomenų apdorojimo sistemoje [4, 18].



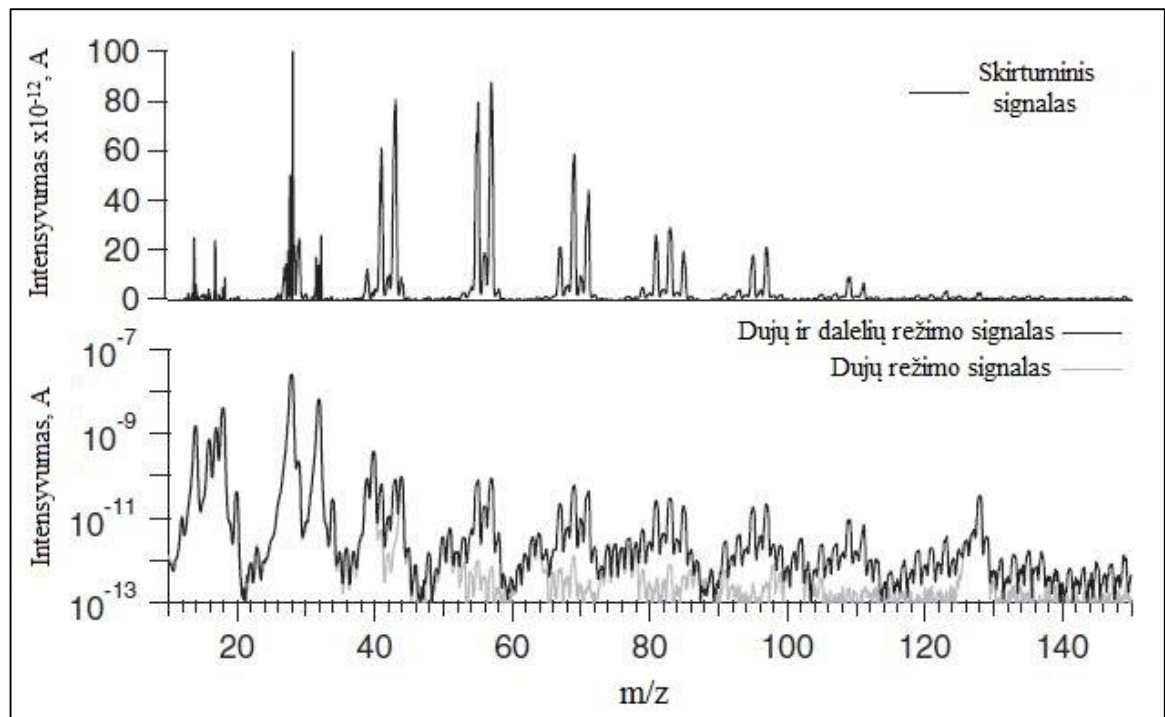
4 pav. Atmosferos aerозolio cheminės sudėties stebėsenos masių spektrometro (ACSM) blokinė schema. Parengta pagal [4].

4 pav. pavaizduotas naftaleno šaltinis (apie 2 g naftaleno 0,5 cm³ plieno talpykloje), kuris yra naudojamas kaip prietaiso darbo režimo stebėsenos priemonė ir vidinis standartas. Žinoma, jog naftaleno spektrinė linija prietaiso fiksuojamame spektre yra 128 m/z kanale, todėl šis šaltinis naudojamas kaip standartas spektrinių linijų padėčių masių spektre kalibravimui, jonų m/z santykio verčių atžvilgiu. Naftaleno garavimo sparta, pro 1 μm skylutę plieninės talpyklos viršuje, priklauso nuo aplinkos temperatūros. Sunormuotas į aplinkos temperatūrą naftaleno spektrinis atsakas (intensyvumas), esant normaliam prietaiso darbo režimui, turi būti apytiksliai pastovus, todėl tai leidžia naftaleno šaltinį naudoti ir kaip kvadrupolinio masių analizatoriaus santykinio jonų pralaidumo indikatorių [4].

Nors aerodinaminiai lęšiai iš dalies pašalina dujas iš dalelių srauto, dujinių junginių (N₂, O₂, Ar ir kt.) sąlygotos smailės masių spektre yra matomos. Dujinių junginių interferencija panaikinama naudojant skirtuminį masių spektrą, kuris gaunamas iš dalelių ir dujų spektro atėmus dujų spektrą. Minėti dviejų tipų masių spektrai gaunami naudojant trieigio vožtuvo sistemą (5 pav.). Vožtuvui veikiant dujų ir dalelių režimu, registruojamas dujinių junginių ir aerозolio dalelių masių spektras, o dujų režime aerозolio dalelės yra surenkamos specialiame filtre, tad registruojamas tik dujinių junginių masių spektras. Šių dviejų spektrų bei skirtuminio spektro pvz. pateikti 6 pav.



5 pav. ACSM trieigio vožtuvo principinė schema. Parengta pagal [4].



6 pav. Dujų ir dalelių, dujų režimų ir skirtuminio spektrų pavyzdžiai. Parengta pagal [4].

Norint nustatyti garaus atmosferos aerozolio komponentų koncentracijas, reikia žinoti kiekvieno komponento jonizacijos efektyvumo (angl., *Ionization Efficiency – IE*), dydžio, nusakančio, kiek vidutiniškai vienai molekulei sukuriama jonų, vertę. Dėl patogumo, vietoje jonizacijos efektyvumo praktikoje naudojama santykinio jonizacijos efektyvumo nitrato jonų atžvilgiu sąvoka (angl., *Relative*

Ionization Efficiency – RIE): kiekvieno garaus atmosferos aerozolio komponento *IE* išreiškiamas sąryšiu [4]:

$$IE_s = RIE_s \times IE_{NO_3} \times \frac{M_s}{M_{NO_3}}. \quad (12)$$

Formulėje RIE_s yra garaus atmosferos aerozolio s komponento santykinis jonizacijos efektyvumas, IE_{NO_3} – nitrato jonizacijos efektyvumas, M_s – s komponento molekulinė masė, M_{NO_3} – nitrato molekulinė masė. RIE_s vertės nustatomos eksperimentiškai ir yra apie 1,4; 1,1; 1,15; 3,5 - 6 organikos, nitratų, sulfatų, amonio sandams, atitinkamai [4]. Kaip matyti iš (12) išraiškos, garaus aerozolio komponentų jonizacijos efektyvumai išreiškiami naudojant NO_3 parametrus. Tai susiję su tuo, jog prietaiso kalibravimui naudojamos monodispersinės (300 nm) NH_4NO_3 dalelės. Tokio dalelių dydžio amonio nitrato srautas nepatiria masės nuostolių aerodinaminių lęšių sistemoje. Taip pat laikoma, jog NH_4NO_3 dalelės yra beveik 100% efektyvumu išgarinamos ACSM garintuve [4]. IE_{NO_3} gali būti išreiškiamas naudojant nitrato atsako faktorių RF_{NO_3} :

$$IE_{NO_3} = \frac{M_{NO_3}}{N_A} \times \frac{RF_{NO_3}}{G_{cal} Q_{cal}}. \quad (13)$$

Šioje išraiškoje N_A yra Avogadro skaičius G_{cal} – elektronų daugintuvo stiprinimo koeficientas, Q_{cal} – oro siurbimo sparta (cm^3/s). Indeksas „cal“ reiškia parametrų vertes, naudotas prietaiso kalibravime. Nitrato atsako faktoriaus RF_{NO_3} fizikinė prasmė – atsako signalo dydis, išreikštas amperais, tenkantis $1 \mu g/m^3$ nitrato atmosferos ore, esant pastoviam oro srautui. RF_{NO_3} nustatomas į prietaiso įėjimo angą tiekiant žinomą masės kiekį monodispersinių NH_4NO_3 dalelių ir stebint jų sąlygojamo atsako intensyvumą NO_3^+ jonui ir jo fragmentams būdinguose masių spektro m/z kanaluose. Apskaičiavus IE_s , galima nustatyti garaus atmosferos aerozolio sando s koncentraciją C_s :

$$C_s = \frac{10^{12} M_s}{IE_s Q N_A} \times \sum_i I_{s,i}. \quad (14)$$

Išraiškoje (14) Q yra oro siurbimo sparta (cm^3/s), $I_{i,s}$ – s sandui priskiriamo molekulinio fragmento i linijos intensyvumas masių spektre. Koeficientas 10^{12} naudojamas dėl vienetų konvertavimo. Panaudojus (12) ir (13) išraiškas, (14) sąryšį galima užrašyti taip:

$$C_s = \frac{CE}{T_{m/z}} \times \frac{10^{12} G_{cal} Q_{cal}}{RIE_s RF_{NO_3}} \times \frac{1}{GQ} \times \sum_i I_{s,i}. \quad (15)$$

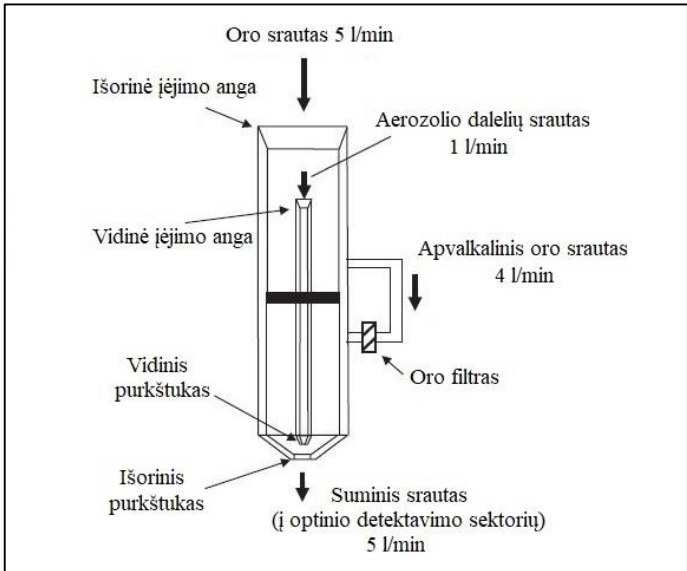
Pastarojoje išraiškoje įtrauktas papildomas daugiklis: $CE/T_{m/z}$. Dydis CE yra dalelių surinkimo efektyvumas, kuris bendru atveju yra mažesnis už 1. Dalelių praradimą, iki jų užfiksavimo masių analizatoriaus bloke, lemia: a) su aerozolio dalelių formos specifiškumu susijęs reiškinys, kai neidealios sufokusuotos dalelės prarandamos garintuve; b) efektas, kai dalelės atšoka nuo garintuvo paviršiaus iki joms išgaruojant; c) dalelių praradimas aerodinaminių lęšių sistemoje. Tyrime [32] teigiama, jog CE vertė yra aerozolio cheminės sudėties ir santykinės oro drėgmės funkcija, tačiau minėtiems parametrų besikeičiant nedaug nukrypsta nuo vertės, artimos $CE=0,5$. Dydis $T_{m/z}$ yra korekcijos koeficientas dėl jonų pralaidumo priklausomybės nuo m/z kvadrupoliniame masių analizatoriuje. Šis dydis nustatomas pagal naftaleno molekulinį fragmentų smailių išsidėstymą ir jų santykinius intensyvumus masių spektre, lyginant su standartiniais naftaleno fragmentacijos struktūrų spektrais [4].

2.1.2 Aerodinaminis aerozolio spektrometras

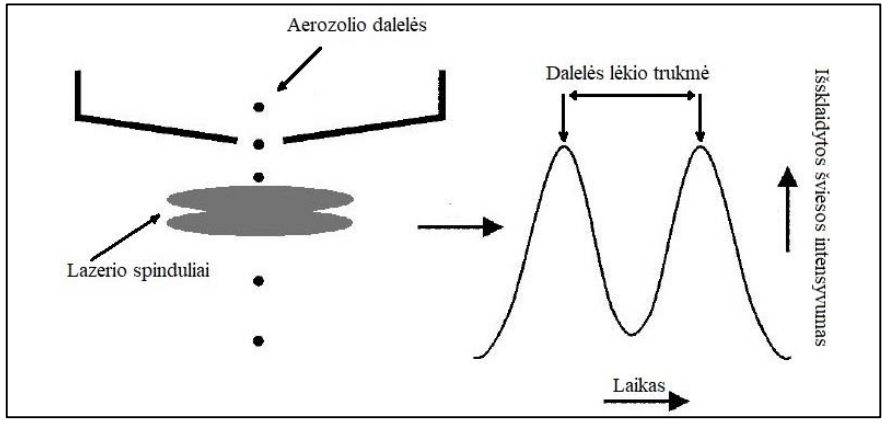
Aerodolizolio dalelių aerodinaminio diametro verčių pasiskirstymas išmatuotas aerodinaminiu aerodolizolio spektrometru APS 3321 (angl., *Aerodynamic Particle Sizer – APS, model 3321*) [33]. Prietaiso aerodinaminio sektoriaus principinė schema pateikta 7 pav., o veikimą trumpai nusakyti galima taip: bendras oro srautas (5 l/min) už išorinės prietaiso įėjimo angos yra padalinamas į du: aerodolizolio srautą (1 l/min), keliaujantį į vidinę įėjimo angą ir apvalkalinį oro srautą (4 l/min), išvalomą specialiu filtru. Vidiniu purkštuku sufokusuotas aerodolizolio dalelių srautas susijungia su švairiu apvalkaliniu oro srautu ir suformuotas suminis srautas patenka į dalinį vakuumą pro išorinį purkštuką, už kurio, dėl dujų srauto plėtimosi, vyksta aerodolizolio dalelių greitinimas. Skirtingos masės aerodolizolio dalelės (skirtingo aerodinaminio diametro, kai visų dalelių tankis vienodas) greitinimo metu įgyja skirtingus greičius - didesnės aerodolizolio dalelės dėl inertiškumo įgyja mažesnę greitį nei smulkesnės. Šalia išorinio purkštuko, optiniame prietaiso sektoriuje (supaprastinta schema 8 pav.), statmenai dalelių judėjimo trajektorijai, yra pozicijuoti du persidengiantys lazerio spinduliai. Kirsdama lazerio spindulį aerodolizolio dalelė sklaido šviesą, o išsklaidytos šviesos intensyvumas yra registruojamas fotodaugintuve. Dalelei praėjus du persidengiančius lazerio spindulius, išsklaidyta šviesa yra detektuojama fotodaugintuve kaip vienas išsklaidytos šviesos impulsas, turintis dvi keteras, kurių intensyvumo maksimumus skiriantis laiko tarpas yra dalelės lėkio trukmė t , proporcinga dalelės aerodinaminiam diametru $d_{a,va}$ [34]:

$$t \sim \sqrt{da_{va}}. \tag{16}$$

Šiuo prietaisu detektuojamos aerosolio dalelės, esančios dydžių intervale 0,37 – 20 μm. Prietaisas geba registruoti daleles ne mažesnės, nei 0,37 μm, tačiau grupavimas pagal dalelių aerodinaminius diametrus atliekamas intervale 0,523 - 20 μm, o dalelės, kurių dydžiai yra tarp 0,37 – 0,523 μm, grupuojamos į vieną spektrinį kanalą. Dalelių detektavimo įvykiai grupuojami pagal dalelių dydį skirtingo pločio (geometriškai vienodo pločio logaritminėje skalėje) spektriniuose kanaluose, kurių identifikatoriai yra viršutinė kanalo riba išreikšta μm, pvz., <0,523, 0,542, 0,583, 0,626 ir t.t.



7 pav. Aerodinaminio aerosolio spektrometro aerodinaminio sektoriaus principinė schema. Parengta pagal [35].



8 pav. Aerodinaminio aerosolio spektrometro optinio sektoriaus supaprastinta schema. Parengta pagal [33].

Šiame darbe naudotas aerozolio dalelių aerodinaminio diametro verčių pasiskirstymo matas yra vidutinis aerodinaminis diametras:

$$da_{va,vid} = (\sum_{i=1}^n N_i)^{-1} \times \sum_{i=1}^n (da_{va,i} \times N_i), \quad (17)$$

čia N_i yra dalelių (įvykių) skaičius arba tūrinė koncentracija i-tajame spektro kanale, $da_{va,i}$ – i-tojo spektrinio kanalo aerodinaminis diametras. Vidutinio aerodinaminio diametro apskaičiavimui naudoti spektro kanalai 0,542, 0,583, 0,626, 0,673, 0,723, o kaip kanalo $da_{va,i}$ vertė parinktas to kanalo identifikatoriaus (viršutinės dalelių dydžių ribos) ir prieš jį einančio kanalo identifikatoriaus aritmetinis vidurkis. Išvardintus kanalus atitinkančios $da_{va,i}$ vertės pateiktos 1 lent.

1. lent. Vidutinio aerodinaminio diametro skaičiavime naudotos $da_{va,i}$ vertės.

Spektro kanalas	0,542	0,583	0,626	0,673	0,723
$da_{va,i}$ (μm)	0,533	0,563	0,605	0,65	0,7

2.2 Eksperimento duomenų analizėje naudota programinė įranga

2.2.1 ACSM duomenų apdorojimo ir analizės programinė įranga

Pagrindinis šiame darbe naudotas duomenų analizės ir atvaizdavimo programų paketas – „Igor Pro 6.37“ (WaveMetrics, Inc.). Šis programinės įrangos paketas yra platforma, kurioje veikia ACSM duomenų analizės ir teigiamo matricos faktorizavimo uždavinio sprendinių atvaizdavimo paprogramės.

Atmosferos aerozolio cheminės sudėties stebėsenos masių spektrometro duomenų apdorojimas atliktas naudojant ACSM duomenų apdorojimo paprogramę „ACSM Local“ (Aerodyne Research Inc.). Programos versija – 1.3.5.0. Ši paprogramė skirta garaus atmosferos aerozolio komponentų koncentracijų skaičiavimui, detaliam eksperimentinių masių spektrų nagrinėjimui ir pataisų įvedimui, įrenginio darbo režimo stebėsenai, instrumento kalibravimui bei ACSM organikos komponento koncentracijų ir paklaidų matricių, skirtų teigiamo matricos faktorizavimo uždaviniui, sudarymui.

Šia paprograme sudarytos ACSM organikos sando elementų koncentracijų matricos stulpeliai atitinka skirtingas m/z vertes, o eilutės – skirtingus, laike vienas po kito einančius, eksperimento spektrus. ACSM organikos sando neapibrėžčių matricos elementai sudaromi pagal sąryšius [14]:

$$\sigma_{diff,ik} = 1,2 \times \sqrt{\frac{I_{dd,ik} + I_{d,ik}}{t_s}}, \quad (18)$$

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (\sigma_{diff,ik}^2 \times m_{kj}^2)}, \quad (19)$$

čia $\sigma_{diff, ik}$ – skirtuminio masių spektro elemento k neapibrėžties vertė i -jame eksperimentiniame taške, $I_{dd,ik}$ ir $I_{d,ik}$ – to spektrinio elemento intensyvumo (išreikšto Hz) vertės esant dujų ir dalelių režimui (dd) bei dujų režimui (d), atitinkamai. t_s – vieno spektrinio elemento matavimo (integravimo) laikas. σ_{ij} – ACSM organikos sando matricos elemento x_{ij} neapibrėžtis, m_{kj} – fragmentacijos matricos (žr. 1.3.2 skyrių ir [21]) elementas kj .

Sudarant matricas PMF analizei naudoti įvesties parametrai: elektronų daugintuvo stiprinimo koeficientas – 11207, vieno m/z kanalo integravimo trukmė – 0,616 s, analizei naudojamų m/z verčių intervalas 12 – 120. m/z kanalų, kurių signalo - triukšmo santykis yra mažesnis už 0,2, neapibrėžtys padidintos 10 kartų, o kanalų kurių signalo - triukšmo santykis yra tarp 0,2 ir 10 – tris kartus.

2.2.2 PMF uždavinio sprendimo programinė įranga ir vartotojo sąsaja

PMF uždavinio sprendimui naudota daugiatiesių uždavinių sprendimo programa „*Multilinear Engine 2*“ – „*ME-2*“ [10]. Ši programa yra paprastas .exe formato failas ir jos parametrų konfigūracija bei duomenų įvestis vykdomi naudojant „*Windows*“ operacinės sistemos komandinę eilutę.

PMF duomenų paruošimui ir jų analizei, bei patogesnei vartotojo sąsajai su *ME-2* programa, naudota Igor Pro 6.37 programiniame pakete veikianti paprogramė „*SoFi*“ (*Source Finder*) [15], šiame darbe naudojama paprogramės versija - 6.0. *SoFi* paprogramėje atliekamas pirminis iš *ACSM Local* įkeltų duomenų (koncentracijų ir paklaidų matricų) apdorojimas – analizei pasirenkami norimi m/z spektriniai kanalai, koreguojama ACSM organikos sando koncentracijos laikinė eiga, parenkamas faktorių ir iteracijų skaičius, atliekama sprendinių rotacinio neapibrėžtumo kontrolė ir analizuojama PMF metodu gauta informacija apie faktorius (aerolio šaltinius).

PMF sprendiniams didelę įtaką gali daryti neturinčios prasmės (pvz., sąlygotos matavimo prietaiso elektronikos triukšmų) eksperimento matavimo reikšmės, esant dideliame signalo – triukšmo santykiui ($\sigma_{ij} \ll e_{ij}$). Todėl *SoFi* paprogramėje šio efekto pašalinimui naudojamas laisvai vartotojo parenkamas parametras α , pagal kurį eksperimento taškas yra klasifikuojamas kaip išskirtis, jei tenkinama sąlyga:

$$\alpha < \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}}. \quad (20)$$

Jei tenkinama sąlyga (20), tai santykis taško e_{ij}/σ_{ij} yra prilyginamas vertei α . Tokiu būdu nustatomas ribinis eksperimento taško indėlis į funkcijos Q reikšmę ir toks kontrolės mechanizmas padeda išvengti reiškinio, kai PMF sprendinio pavidalui stiprią įtaką daro eksperimento išskirtys.

1.2.2 skyriuje aprašytos PMF sprendinių tiesinių transformacijų (rotacijų) matricos. Rotacijos, tenkinančios (10) sąryšį, t.y., nepakeičiančios X' matricos elementų ij reikšmių, vadinamos grynosiomis (angl., *pure*) rotacijomis. Tiesinės matricių G ir F transformacijos, kurios apytiksliai tenkina (10) sąryšį vadinamos apytikslėmis (angl., *approximate*) rotacijomis. *SoFi* paprogramė leidžia vartotojui programiškai atlikti tokio tipo rotacijas (jas kontroliuoti). Vartotojo parenkamas parametras yra „*fpeak*“ vertės intervalas, pats dydis „*fpeak*“ yra proporcingas dydžiui a (11) formulėje. Šių kontroliuojamų rotacijų veikimo principas yra panašus, kaip aprašytas 1.2.2 skyriuje, tačiau skirtumas tas, jog vienos iteracijos metu (vienai konkrečiai „*fpeak*“ vertei) kartu transformuojami visų faktorių spektrai ir koncentracijų laikinės eigos [11, 15].

Dar vienas *SoFi* paprogramėje įdiegtas rotacijų kontrolės mechanizmas – ribojančiosios a vertės metodas. Kaip pradinės PMF uždavinio sprendimo sąlygas galima naudoti *a priori* informaciją (laboratorinius atraminių medžiagų arba literatūroje pateiktus masių spektrus, žinomas koncentracijų laikines sekas), o vartotojo nustatyta a vertė nurodo, kiek sprendimo algoritmo skaičiuojami faktorių spektrai ar koncentracijų laikinės sekos vertės gali kisti užduotų pradinių sąlygų atžvilgiu [15]:

$$f_{j,\text{sprendinio}} = f_j \pm a f_j, \quad (21)$$

$$g_{i,\text{sprendinio}} = g_i \pm a g_i, \quad (22)$$

čia f ir g yra matricių F ir G elementai. a parametro vertė gali būti keičiama nuo 0 iki 1. Jei visiems faktorių profilių elementams nustatyta a vertė yra lygi 0, tai PMF uždavinys tampa cheminio masės balanso uždaviniu [15].

2.3 Oro masių pernašos trajektorijų modeliavimas

Oro masių pernašos trajektorijos gautos naudojant *HYSPLIT* (angl., *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*) modelį [36, 37]. Modelyje naudotos receptoriaus taško koordinatės – 55,46 °N 26,00 °E. Trajektorijos modeliuotos 500, 1000 ir 1500 m aukščiuose, kas 6 valandas. Trajektorijų eigos trukmė – 96 val. Modeliavimui naudota GDAS 1^o meteorologinių duomenų bazė. Maišymosi sluoksnio aukščio duomenys paimti iš GDAS meteorologinių duomenų bazės [38].

2.4 Eksperimento vietovės charakteristikos ir matavimų parametrai

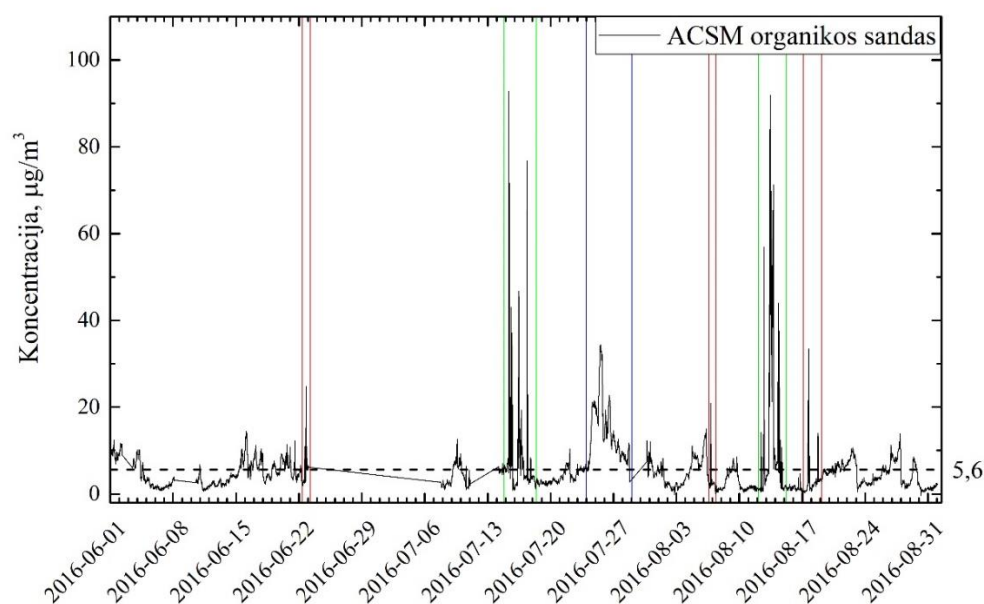
Eksperimento matavimai atlikti Rūgštelišio integruotos stebėsenos stotyje, Rūgštelišio kaime, Utenos apskrityje (55,46 °N 26,00 °E). Vietovė charakterizuojama kaip kaimo aplinka, apsupta mišrių medžių miško (apie 80% medžių – spygliuočiai) [39]. Atstumas iki artimiausių miestų – apie 26 km iki Utenos ir apie 17 km iki Ignalinos. Eksperimento matavimų laikas – 2016 m birželio 1 d. – rugpjūčio 31 d.

Eksperimento spektrai fiksuoti kas 29 min ir 48 s, su 1 sekundės pertraukomis. Vienas eksperimentinis spektras atitinka 28 skirtuminių spektrų (žr. 2.1.1 skyrių) vidurkį. Kalibravimo metu nustatytas nitrato atsako faktorius $RF_{NO_3} = 3,32 \times 10^{-11}$, Santykinis jonizacijos efektyvumas ACSM organikos sandui – 1,4 (9,14 – amonio, 1,2 – sulfato, 1,1 – nitrato sandams).

3 Matavimo duomenų analizė ir rezultatai

3.1 ACSM organikos sando eigos laike apžvalga

Eksperimente išmatuota ACSM organikos sando koncentracijos laikinė eiga pavaizduota 9 pav. Vidutinė ACSM org. sando koncentracija – apie $5,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ir visame laikotarpyje išskirtini 6 koncentracijos padidėjimai, ženkliai viršijantys vidurkį (9 pav. pažymėti raudona, žalia ir mėlyna spalvomis). Du žalia spalva pažymėti epizodai (liepos 15 – 17 d. ir rugpjūčio 12-15 d.) ypatingi tuo, jog yra sudaryti iš trumpalaikių (valandų eilės), intensyvių koncentracijos padidėjimų (apie $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tokie koncentracijos padidėjimai gali būti nulemti vietinių (esančių šalia matavimo vietos) aerozolio šaltinių, kadangi didelė koncentracija ir trumpalaikis pėdsakas koncentracijos laikinėje eigoje reiškia jog aerozolis neišplitęs erdvėje. Mėlyna spalva pažymėtas epizodas (liepos 24 – 29 d., apie $20 - 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) išsiskiria tuo, jog yra ilgalaikis. Tokio tipo koncentracijos padidėjimas taip pat gali būti vietinių aerozolio šaltinių veikimo rezultatas, tačiau gali būti nulemtas ir tolimosios oro masių pernašos. Raudonai pažymėti epizodai irgi yra trumpalaikiai, tačiau jų intensyvumas yra žymiai mažesnis (iki $\sim 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$), todėl pradinėje klasifikacijoje juos pasirinkta priskirti kitai epizodų kategorijai. Detalesnei viso laikotarpio ir minėtų epizodų analizei bei aerozolio šaltinių nustatymui toliau naudojamas teigiamo matricos faktorizavimo metodas.

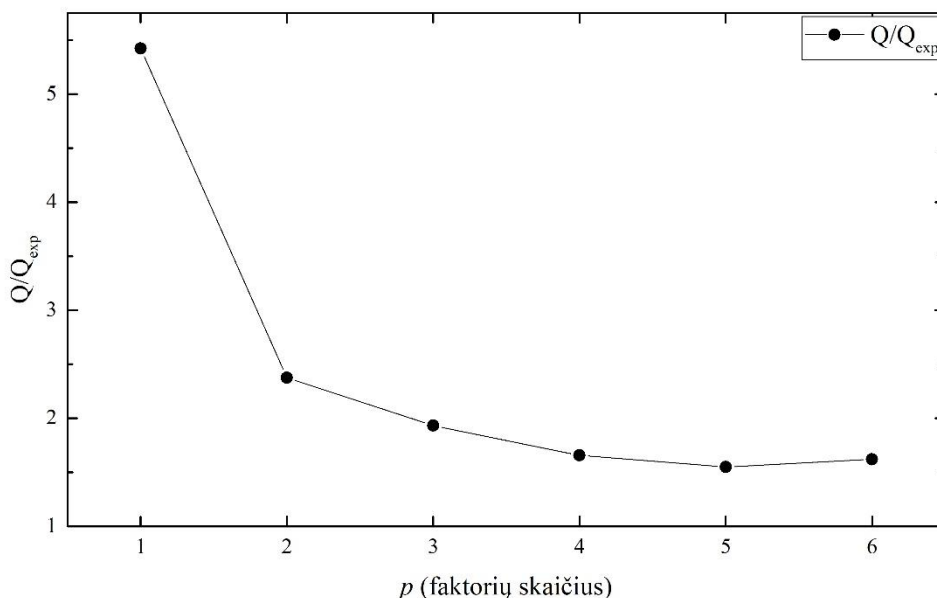


9 pav. Eksperimente išmatuota ACSM organikos sando koncentracijos laikinė eiga. Horizontalia punktyrine linija pažymėta vidutinė ACSM org. sando koncentracija visame tiriamajame laikotarpyje, spalvotomis vertikaliomis linijomis apriboti išskirtini koncentracijos padidėjimo epizodai.

3.2 Aerozolio šaltinių nustatymas taikant PMF metodą

3.2.1 Optimalaus faktorių skaičiaus parinkimas

Siekiant teisingai identifikuoti atmosferos aerozolio dalelių šaltinius būtina teisingai parinkti optimalų sprendinio faktorių skaičių: parinkus per mažą faktorių skaičių, gaunami faktoriai, turintys kelių realių aerozolio šaltinių požymių, o parinkus per didelį – gaunami faktorių dublikatai arba keli skirtingų kompozicijų faktoriai atspindi to paties proceso (šaltinio) eigą laike. Šiame poskyryje faktorių skaičiaus parinkimas atliekamas kiekvienoje modelio iteracijoje nuosekliai didinant faktorių skaičių nusakantį parametą p vienetu ir analizuojant gautus faktorių spektrus bei laikines koncentracijų sekas. Rezultatai, gauti kiekvienoje iteracijoje, lyginami su literatūroje pateiktais duomenimis ir žymenų laikinėmis eigomis (I.2 pav.), ieškant analizėje gautų faktorių ir jau žinomų faktorių spektrų panašumų bei laikinių sekų bendrų bruožų. Detalesnis optimalaus faktorių skaičiaus parinkimo kriterijų aprašymas pateiktas 1.2.1 skyriuje.



10 pav. Q/Q_{exp} priklausomybė nuo faktorių skaičiaus p (1 – 6). Staigiausias funkcijos pokytis matomas pereinant nuo $p=1$ prie $p=2$, o funkcijos minimumas intervale [1;6] yra ties $p=5$.

10 pav. pavaizduota Q/Q_{exp} funkcijos priklausomybė nuo analizėje naudojamo faktorių skaičiaus p . Matyti, jog staigiausias funkcijos Q/Q_{exp} pokytis yra intervale nuo $p=1$ iki $p=2$. Staigus funkcijos sumažėjimas šiame intervale reiškia, jog duomenų rinkinio variacijai paaiškinti reikia mažiausiai dviejų

faktorių [14]. Funkcijos Q/Q_{exp} minimumas p intervale [1;6] yra, kai $p=5$, o tai reiškia, jog matematine prasme geriausias yra penkių faktorių sprendinys. Pagal pirminę tiriamojo laikotarpio koncentracijos padidėjimo epizodų klasifikaciją 3.1 poskyryje, 9 pav., galimi trijų tipų intensyvūs aerozolio šaltiniai, tačiau verta atsižvelgti į tai, jog neaptartos koncentracijos kaitos tendencijos, kai ji neviršija tiriamojo laikotarpio vidurkio, tad galimas ir kitų aerozolio šaltinių identifikavimas. Toliau bus aptariami PMF analizės rezultatai, kai kiekvienoje iteracijoje pridedamas papildomas faktorius. Tol, kol faktoriai nesusieti su realiais aerozolio šaltiniais, šio darbo grafikuose ir tekste jie bus žymimi identifikatoriais „p=x_fy“, kur x yra iteracijos (taip pat ir sprendinio faktorių skaičius), o y – faktoriaus numeris, priskirtas pagal jo pasirodymo eilę bendroje analizėje. Visi su šiame poskyryje aptariamais faktoriais susiję grafikai pateikti I priede, I.1 pav.

Vieno faktoriaus sprendinys. Šioje iteracijoje gauto faktoriaus (p=1_f1) spektras, koncentracijos laikinė eiga ir koncentracijos vidutinio paros ciklo eiga pavaizduota I.1 grafike. Šio faktoriaus masės spektre intensyviausios dvi spektrinės linijos: m/z 18 ir m/z 44 – tai pagrindinis OOA (oksiduotų organinio aerozolio dalelių) ir LV-OOA (mažo lakumo oksiduotų organinio aerozolio dalelių) faktorių bruožas [22]. Faktoriaus spektras koreliuoja su literatūroje pateiktais (3 pav. d ir e) OOA ($R^2=0,92$ ir $R^2=0,84$, kai imami m/z>44) bei LV-OOA ($R^2=0,82$ ir $R^2=0,62$, kai imami m/z>44) faktorių spektrais, o laikinė seka geriausiai koreliuoja su NO_3 ACSM sando koncentracijos laikine eiga ($R^2=0,74$), tačiau su kitais antrinio aerozolio žymenimis – NH_4 ir SO_4 koreliacijos silpnesnės: atitinkamai $R^2=0,22$ ir $R^2=0,23$. Faktoriaus koncentracijos vidutinis paros ciklas turi aiškius maksimumus ties 10 ir 17 val. bei nerodo didelės koreliacijos su nei vienu antrinio aerozolio žymeniu: $R^2=0,18$ su NO_3 , $R^2=0,31$ su SO_4 ir $R^2=0,28$ su NH_4 . Reikia pastebėti, jog 3.1 skyriuje įvardinti ACSM organikos sando koncentracijos padidėjimo įvykiai šiame sprendinyje priskiriami p=1_f1 faktoriui, spektriškai panašiam į literatūrinius antrinio aerozolio faktorius, tačiau toks rezultatas laikytinas nepriimtiniu, nes pirminėje klasifikacijoje (9 pav.) išskirti trijų tipų šaltiniai, iš kurių vienas buvo susietas su pirminio aerozolio vyksmais.

Dviejų faktorių sprendinys. Šiame sprendinyje (I.1) pasirodo faktorius (p=2_f1) savo spektru panašus ($R^2=0,83$) į vieno faktoriaus sprendinyje gautą p=1_f1 spektrą ir faktorius p=2_f2, turintis spektrines linijas ties m/z 60, 73, 41, 55 ir 57. Pirmasis šio sprendinio faktorius, p=2_f1 rodo stiprią koreliaciją su literatūriniais OOA ir LV-OOA faktorių spektrais (3 pav. d ir e) - $R^2=0,96$ ir $R^2=0,98$, o jo koncentracijos eiga laike rodo suprastėjusią koreliaciją su NO_3 ($R^2=0,36$), tačiau geresnę koreliaciją su SO_4 (0,49) ir NH_4 (0,45), lyginant su vieno faktoriaus sprendinyje gautais rezultatais. p=2_f1 koncentracijos vidutinis paros ciklas turi mažiau išsiskiriančius maksimumus (12 ir 17 val.), lyginant su p=1_f1 faktoriumi, tačiau matyti, kad faktoriaus koncentracija yra didžiausia 10 - 18 valandomis.

Vidutinio paros ciklo koreliacijos koeficientai su antrinio aerozolio žymenų paros ciklais yra $R^2=0,02$ (NO_3), $R^2=0,47$ (SO_4) ir $R^2=0,35$ (NH_4). Kaip minėta, antrasis faktorius šiame sprendinyje ($p=2_f2$) pasižymi spektrinėmis linijomis, kurios yra pirminio aerozolio žymenys: spektrinės linijos m/z 60 ir 73 kanaluose yra biomasės degimo metu susidariusių organinio aerozolio dalelių (BBOA) žymenys, o m/z 41, 55, 57 linijos yra būdingos angliavandenilių turinčių aerozolio dalelių (HOA) ir temperatūrinio maisto apdorojimo metu susidariusių organinio aerozolio dalelių (COA) spektrams [25, 26]. Koreliacijos koeficientai su literatūriniais spektrais, pateiktais 3 pav. a ir c, yra $R^2=0,73$ ($R^2=0,58$, kai imami $m/z>44$) BBOA spektrui ir $R^2=0,60$ ($R^2=0,82$, kai imami $m/z>44$) COA spektrui. Minėti literatūriniai HOA ir COA spektrai nepasižymi spektrinėmis linijomis kanaluose 60 ir 73, tačiau literatūrinio BBOA spektro linijų m/z 60 ir 55 santykis yra gerokai didesnis (apie 0,86), nei $p=2_f2$ faktoriaus m/z 60 ir 55 linijų (0,38) – tai galėtų reikšti, jog $p=2_f2$ faktoriaus spektras turi dviejų – trijų realių aerozolio šaltinių požymių, todėl reikalinga analizė su didesniu faktorių skaičiumi.

Svarbi šio sprendinio detalė - faktoriaus $p=2_f2$ koncentracijos laikinė eiga nėra artima $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tik 9 pav. žaliai ir raudonai pažymėtų koncentracijos padidėjimo įvykių metu. Tai reiškia, kad faktoriaus spektras atspindi šaltinio, aktyvaus tik minėtų įvykių metu, cheminę sudėtį. Anksčiau minėta, jog $p=2_f2$ faktorius turi kelių aerozolio šaltinių požymių, tačiau visi galimi šaltiniai priskiriami pirminio aerozolio pogrupiui. Remiantis šiais teiginiais ir dviejų faktorių sprendinio rezultatais, galima spėti, jog 9 pav. žaliai ir raudonai pažymėti įvykiai yra pirminio aerozolio šaltinių veikimo rezultatas.

Faktoriaus $p=2_f2$ koncentracijos vidutiniame paros cikle matomi maksimumai (10 ir 17 val.), vieno faktoriaus sprendinyje priskirti $p=1_f1$ faktoriui. Kadangi faktorius $p=2_f2$ aktyvus tik 9 pav. žaliai ir raudonai pažymėtais epizodais, akivaizdu, kad šie paros ciklo maksimumai yra minėtų epizodų pasekmės ir nėra susiję su antrinio aerozolio koncentracijos kaitos procesais.

Trijų faktorių sprendinys. Modelyje su trimis faktoriais gaunamas $p=3_f2$ spektras yra analogiškas dviejų faktorių sprendinyje gautam $p=2_f2$ spektrui ($R^2=0,9$), o jų koncentracijos eigos ir vidutiniai paros ciklai yra vizualiai tapatūs, skiriasi tik absoliučios vertės. Skirtumas pastebimas lyginant $p=2_f1$ ir $p=3_f1$ faktorių spektrus ir vidutinius paros ciklus: abu faktoriai turi OOA ir LV-OOA faktorių charakteristiką – didelį m/z 18 ir 44 linijų intensyvumą, tačiau faktoriuje $p=3_f1$, šios linijos yra intensyvesnės, kitų atžvilgiu, taip pat, $p=3_f1$ vidutinis paros ciklas nebeturi maksimumų 12 ir 17 valandomis. $p=3_f1$ faktoriaus koreliacijos su antrinio aerozolio žymenų koncentracijos eigomis yra $R^2=0,45$ su NO_3 , $R^2=0,45$ su SO_4 ir $R^2=0,42$ su NH_4 ($R^2=0,00$ $R^2=0,86$, $R^2=0,73$ su NO_3 , SO_4 , NH_4 paros ciklais atitinkamai). Šiame sprendinyje pasirodęs faktorius $p=3_f3$ spektriškai panašiausias į 3 pav. f pavaizduotą literatūrinį pusiau lakių oksiduotų organinio aerozolio dalelių (SV-OOA) faktoriaus spektrą

($R^2=0,64$ ir $R^2=0,72$, kai imami $m/z>44$), o faktoriaus paros ciklas, turintis minimumą dienos metu, atitinka literatūroje [27] aptariamą SV-OOA faktoriaus savybes (atvirkštinė koncentracijos priklausomybė nuo temperatūros). Šis faktorius priskiriamas antrinio aerozolio spektrų pogrupiui, tačiau šiame sprendinyje jo laikinės koncentracijos eigos ir vidutinio paros ciklo koreliacijos koeficientai su jo žymenimi NO_3 nėra dideli: $R^2=0,37$ ir $R^2=0,16$, atitinkamai.

Faktoriaus $p=3_f1$ spektro ir vidutinio paros ciklo pokyčiai, lyginant su $p=2_f1$ faktoriumi, bei $p=3_f3$ atsiradimas, pereinant prie 3 faktorių sprendinio, gali būti traktuojami kaip OOA ($p=1_f1$, $p=2_f1$) tipo faktoriaus pasidalinimas į du komponentus: SV-OOA ($p=3_f3$) ir LV-OOA ($p=3_f1$) (žr. 1.3.3 skyrių) [27, 22].

Keturių faktorių sprendinys. Svarbiausia šio sprendinio savybė – nebelieka faktoriaus, spektrine forma panašaus į ankstesniuose sprendiniuose stebėtus $p=2_f2$ ir $p=3_f2$. Vietoje jo atsiranda faktorius ($p=4_f2$), kurio m/z 60 linijos intensyvumas didesnis už m/z 55 linijos ir faktorius ($p=4_f4$), kurio 55 ir 57 linijų intensyvumų santykis yra apie 2,7 (2,9 literatūrinio COA faktoriaus [25]). $p=4_f2$ spektro ir literatūrinio BBOA faktoriaus spektro koreliacijos koeficientas – $R^2=0,57$ ($R^2=0,45$, kai imami $m/z>44$), o $p=4_f4$ su literatūriniu COA spektru – $R^2=0,91$ ($R^2=0,92$, kai imami $m/z>44$). Lyginant su $p=2_f2$ faktoriumi, $p=4_f2$ rodo silpnesnę koreliaciją su biomasės degimo metu susidariusių organinio aerozolio dalelių (BBOA) literatūriniu spektru, tačiau išlaiko charakteringas linijas m/z 60 ir 73 kanaluose, o faktoriaus $p=4_f4$ koreliacija su COA (terminio maisto apdorojimo metu susidariusių organinio aerozolio dalelių) spektru didesnė, nei faktoriaus $p=2_f2$, tad papildomo faktoriaus įvedimas į PMF analizę šiuo atveju yra tikslingas ir rodo naujo organinio aerozolio šaltinio identifikavimą.

Pagrindinis šio sprendinio trūkumas – $p=4_f3$ faktoriaus koncentracijos vidutiniame paros cikle yra maksimumas (17 val.), kurio nebuvo faktoriaus $p=3_f3$ paros cikle. Keturių faktorių modelyje vidutinių paros ciklų maksimumai ties 17 – 18 val. yra pirminio aerozolio faktorių skiriamasis bruožas, atsirandantis dėl to, jog jais aproksimuojami žaliai ir raudonai 9 pav. pažymėti koncentracijos padidėjimo įvykiai. Matyti, jog PMF sprendimo algoritmas dalį šių įvykių aproksimuoja ir faktoriais, priskirtiniais antrinio aerozolio pogrupiui ($p=4_f1$, $p=4_f3$). Dėl šios priežasties ir matomas maksimumas (17 val.) faktoriaus $p=4_f3$ koncentracijos vidutinio paros ciklo eigoje. Nors $p=4_f3$ koreliacija su NO_3 ciklu yra padidėjusi ($R^2=0,51$), lyginant su trijų faktorių sprendiniu ($R^2=0,16$), atsiradęs maksimumas reiškia, kad šio sprendinio faktoriai nepakankamai tiksliai atspindi realius aerozolio šaltinius.

Penkių faktorių sprendinys. Du šio sprendinio faktorių spektrai išlieka nepakitę, lyginant su keturių faktorių sprendiniu – $p=5_f1$ ($R^2=0,99$ su $p=4_f1$) ir $p=5_f4$ ($R^2=0,97$ su $p=4_f4$). Faktoriaus $p=5_f2$ m/z 43 ir 44 spektrinių linijų intensyvumas yra padidėjęs, lyginant su $p=4_f2$ ($R^2=0,62$ su $p=4_f2$), o

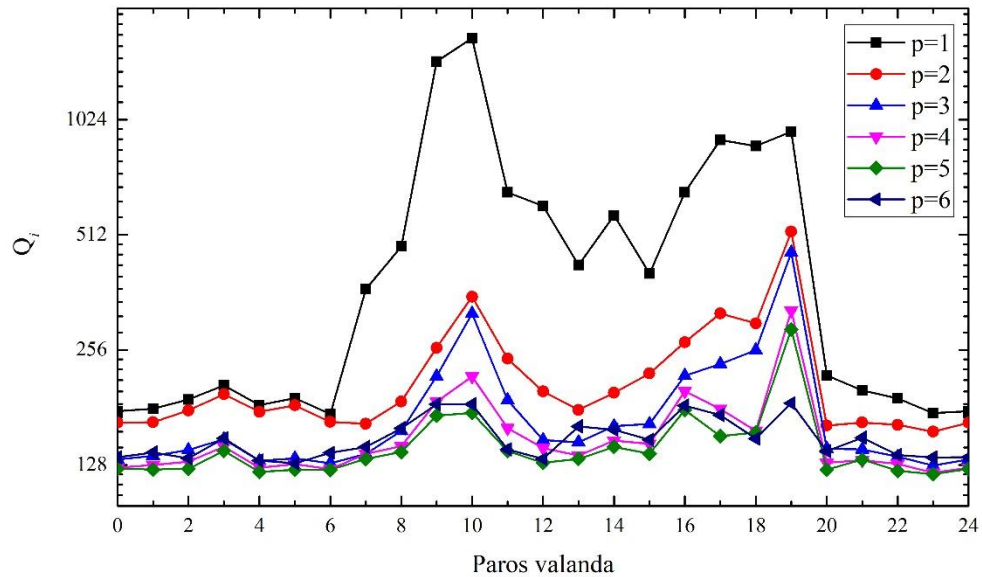
faktoriaus $p=5_f3$ m/z 44, 29 bei 15 linijų intensyvumas yra sumažėjęs $p=4_f3$ atžvilgiu ($R^2=0,83$ su $p=4_f3$). Penktasis, naujas, šio sprendinio faktorius pasižymi intensyviausiomis spektrinėmis linijomis kanaluose 15, 29 ir 44, o linijų, esančių kanaluose $m/z > 44$ intensyvumas beveik nulinis. Toks rezultatas sufleruoja, jog penkių faktorių sprendinyje įvyko faktoriaus $p=4_f3$ skilimas į du komponentus - $p=5_f3$ ir $p=5_f5$. Turinčio prasmę faktoriaus ($p=4_f3$ ir $p=3_f3$ spektriškai panašūs į SV-OOA, 3 pav. f) skilimas laikomas nepageidaujamu PMF analizėje ir indikuoja apie parinktą per didelį faktorių skaičių p [14]. Kita vertus, faktoriaus $p=5_f3$ vidutiniame paros cikle nėra 17 val. maksimumo, kuris laikytinas pirminio aerozolio šaltinio įtakos faktoriui $p=4_f3$ rezultatu. Tuo tarpu faktoriaus $p=5_f5$ koncentracijos vidutinis paros ciklas turi du maksimumus – 9-10 val. ir 17 val. ir su $p=5_f2$ paros ciklu koreliuoja geriau ($R^2=0,81$), nei su $p=5_f4$ paros ciklu ($R^2=0,59$), todėl tikėtina, kad $p=5_f5$ faktorius yra susijęs su biomasės degimo procesais.

Šešių faktorių sprendinys. Šioje iteracijoje stebimas dar vieno prasmę turinčio faktoriaus spektro skilimas: vietoje į literatūrinį COA spektrą (3 pav. c) panašaus faktoriaus, $p=5_f4$, pasirodo dvi spektrinės formos: $p=6_f4$ ir $p=6_f6$. Šiuos du spektrus sudėjus, kaip svertinius koeficientus naudojant faktorių masės dalis sprendiniuose, gaunamas spektras, gerai koreliuojantis su $p=5_f4$ ($R^2=0,87$) ir su $p=4_f4$ ($R^2=0,89$). $p=6_f4$ spektras gerai koreliuoja su literatūriniu COA spektru (3 pav. c, $R^2=0,83$), tuo tarpu $p=6_f6$ koreliacija su COA yra silpnesnė ($R^2=0,39$). Naujojo faktoriaus $p=6_f6$ koncentracijos laikinė seka artima nuliui beveik visame tiriamajame periode, išskyrus 9 pav. epizodus pažymėtus žaliai, tad aišku, jog šis faktorius yra susijęs su pirminiais aerozolio šaltiniais.

Svarbus šio ir penkių faktorių sprendinio rodiklis – didinant parametą p (faktorių skaičių), neatsiranda faktorių, atspindinčių naujus procesus. Faktorius $p=5_f5$ laikinėse eigose atspindi faktoriaus $p=4_f2$ dėsningumus, o faktorius $p=6_f6$ – $p=4_f4$ ir $p=5_f4$ kaitos tendencijas. Kaip jau minėta, prasmingų faktorių skilimas į kelias spektrines formas didinant p yra per didelio faktorių skaičiaus požymis, todėl tolesnėje analizėje apsiribojama sprendiniais $p \leq 6$.

Normuotų likučių vidutinis paros ciklas ir optimalus sprendinio faktorių skaičius. 11 pav. pavaizduotas Q_i vidutinis paros ciklas. Šio dydžio prasmė – normuotų likučių suma pagal j (spekto elementus). Iš grafiko matyti, jog didžiausi santykiniai Q_i struktūrų sumažėjimai yra pereinant nuo $p=1$ prie $p=2$, nuo $p=3$ prie $p=4$ ir nuo $p=5$ prie $p=6$. Keturių faktorių sprendinys buvo paskutinis, kuriame nauji faktoriai atspindėjo skirtingus procesus, tačiau papildomų faktorių įvedimas tam tikrais aspektais gerina sprendinio kokybę: 5-ojo faktoriaus įvedimas pašalina maksimumus, būdingus pirminio aerozolio šaltiniams, iš faktoriaus, priskiriamo antrinio aerozolio pogrupiui, vidutinio paros ciklo, o perėjimas nuo $p=5$ prie $p=6$ praktiškai panaikina Q_i maksimumą ties 19 val. Lyginant su penkių faktorių sprendiniu,

šešių faktorių sprendinyje antrinio aerozolio faktorių $p=6_f1$ ir $p=6_f3$ paros ciklai kokybiškai nepakinta ($R^2=0,97, f1$ ir $R^2=0,74, f3$), tad $p=6$ sprendinys, lyginant su ankstesniais, yra pranašesnis tik tuo, jog Q_i paros cikle nebelieka struktūrų, susijusių su pirminio aerozolio įtaka.



11 pav. Q_i (i -tojo eksperimento taško laike) vidutinis paros ciklas esant sprendiniams su skirtingomis parametro p vertėmis. y ašis logaritminėje skalėje.

Faktorių $p=5_f1$ ir $p=5_f3$ koncentracijų laikinės sekos ir vidutiniai paros ciklai geriau koreliuoja su žymenimis, kai 9 pav. žaliai pažymėti epizodai neįtraukiami: $p=5_f1$ su SO_4 – $R^2=0,51$ koncentracijos eigai ir $R^2=0,92$ vid. paros ciklui; $p=5_f3$ su NO_3 – $R^2=0,71$ koncentracijos eigai ir $R^2=0,78$ vid. paros ciklui. Kai minėti įvykiai įtraukiami: $p=5_f1$ su SO_4 – $R^2=0,47$ ir $R^2=0,90$; $p=5_f3$ su NO_3 – $R^2=0,31$ ir $R^2=0,11$. Toks rezultatas gaunamas dėl NO_3 ir SO_4 koncentracijos padidėjimų aptartų įvykių metu (I.2 pav.), nesusijusių su antrinio aerozolio pogrupiui priskiriamais faktoriais – šie padidėjimai yra nulemti pirminio aerozolio šaltinių įtakos.

10 pav. Matyti, jog penkių faktorių sprendinys yra matematine prasme geriausias intervale $1 \leq p \leq 6$, o antrinio aerozolio pogrupiui priskiriami faktoriai $p=5_f1$ ir $p=5_f3$ pasižymi literatūroje aprašomais paros ciklų dėsningumais (charakteringas paros ciklų pavidalas ir koreliacija su žymenimis – NO_3 ir SO_4) [27]. Remiantis šiais rezultatais, kaip galutinis sprendinys pasirinktas $p=5$ sprendinys, o ne didžiausią procentinę prasmingų faktorių dalį (100 %) turintis $p=4$ sprendinys.

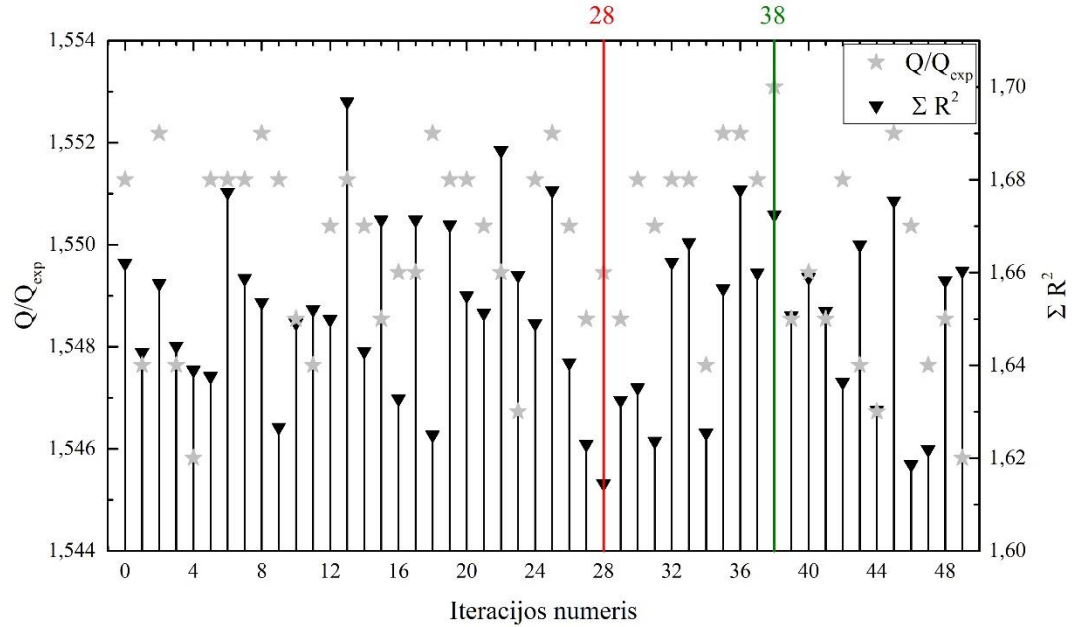
Penkių faktorių sprendinio faktoriai identifikuoti remiantis šiame skyriuje pateiktais PMF analizėje gautų spektrų palyginimais su literatūriniais duomenimis, o nuo kodinių faktorių pavadinimų, naudotų šiame skyriuje, toliau pereinama prie pavadinimų, naudojamų literatūroje [15, 28]. 2 lentelėje pateikti šio darbo PMF analizėje gauti faktoriai ir jų literatūriniai atitikmenys.

2 lent. PMF analizėje gautų faktorių atitikmenys literatūroje.

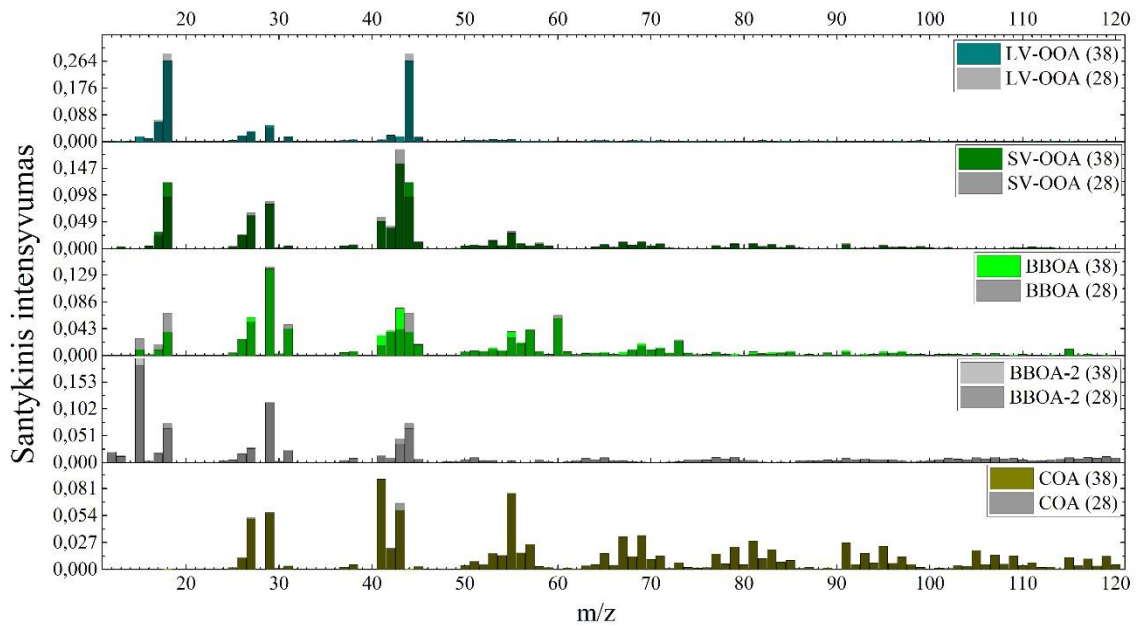
Analizėje gauto faktoriaus pavadinimas	p=5_f1	p=5_f2	p=5_f3	p=5_f4	p=5_f5
Literatūrinis faktoriaus atitikmuo	LV-OOA	BBOA	SV-OOA	COA	Nėra (BBOA-2)

3.2.2 Sprendinio rotacinio neapibrėžtumo kontrolė

Siekiant surasti penkių faktorių sprendinio funkcijos Q/Q_{exp} minimumą, sugeneruota 50 sprendinių su skirtingomis pradinėmis sąlygomis (pseudo atsitiktinių skaičių algoritmo parinktais matricių F ir G elementais), tačiau su vienodu faktorių skaičiumi ($p=5$). 12 pav. Pavaizduotos šių sprendinių (iteracijų) Q/Q_{exp} vertės ir suminiai determinacijos koeficientai ($\sum R^2$) tarp LV-OOA ir SO_4 bei tarp SV-OOA ir NO_3 vidutinių paros ciklų. Kuo mažesnė sprendinio Q/Q_{exp} vertė, tuo geresnė jo kokybė matematine prasme, o didesnė faktoriaus paros ciklo koreliacija su žymenimi gali reikšti sprendinį, geriau atspindintį realias aplinkos sąlygas. Sprendinys nr. 28 turi mažiausią Q/Q_{exp} vertę visame 50 iteracijų rinkinyje, o sprendinio nr. 38 antrinio aerozolio pogrupiui priklausantys faktoriai geriausiai koreliuoja su jų žymenimis (SO_4 ir NO_3), tačiau matyti jog, tiek Q/Q_{exp} vertės, tiek $\sum R^2$ visame rinkinyje svyruoja nedaug. 13 pav. pavaizduotas faktorių spektrų iš sprendinių nr. 28 ir 38 palyginimas: abiejų sprendinių faktorių spektrinės linijos apytiksliai sutampa, neskaitant nedidelių pasikeitimų SV-OOA ir BBOA-2 spektruose (šiek tiek keičiasi linijų m/z 43 ir 44 intensyvumas), todėl kokybinio skirtumo tarp sprendinių nėra. Kadangi sprendinys su mažiausiu Q/Q_{exp} nebūtinai geriausiai atspindi aplinkos sąlygas, o šios vertės skirtumas tarp sprendinių nr. 38 ir 28 yra mažas (4×10^{-4} % nuo sprendinio nr. 38 Q/Q_{exp} vertės), rotacinio neapibrėžtumo analizėje bus naudojami 38-ojo sprendinio duomenys.

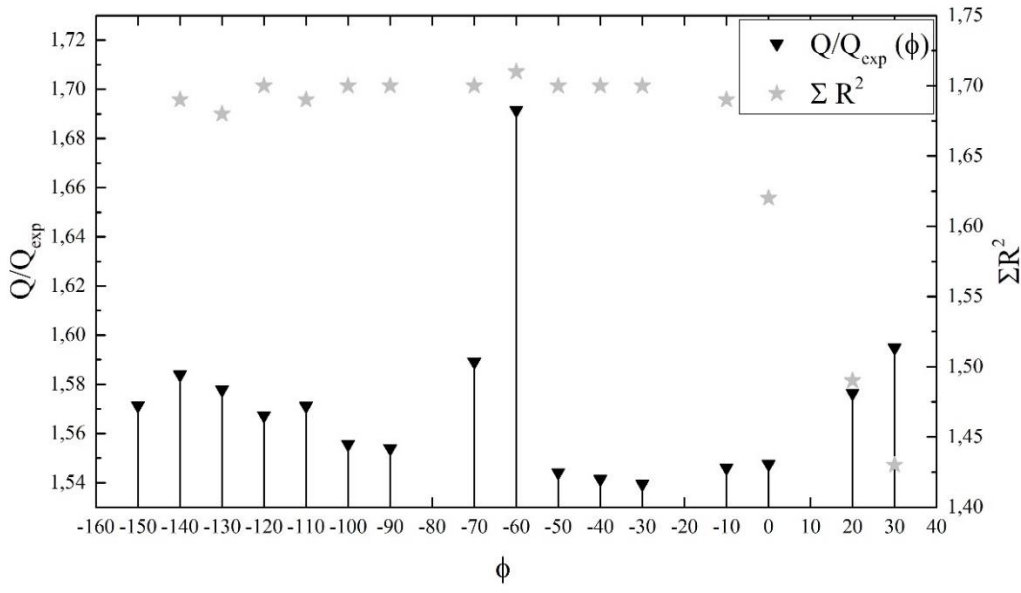


12 pav. Sprendinių, kai $p=5$, Q/Q_{exp} vertės ir suminiai antrinio aerozolio faktorių koreliacijos užymenų koncentracijos vidutiniais paros ciklais koeficientai ΣR^2 . Raudona vertikalia linija pažymėtas rinkinio minimumas pagal Q/Q_{exp} , žalia linija – sprendinys, kuriame faktoriai geriausiai koreliuoja su žymenimis.

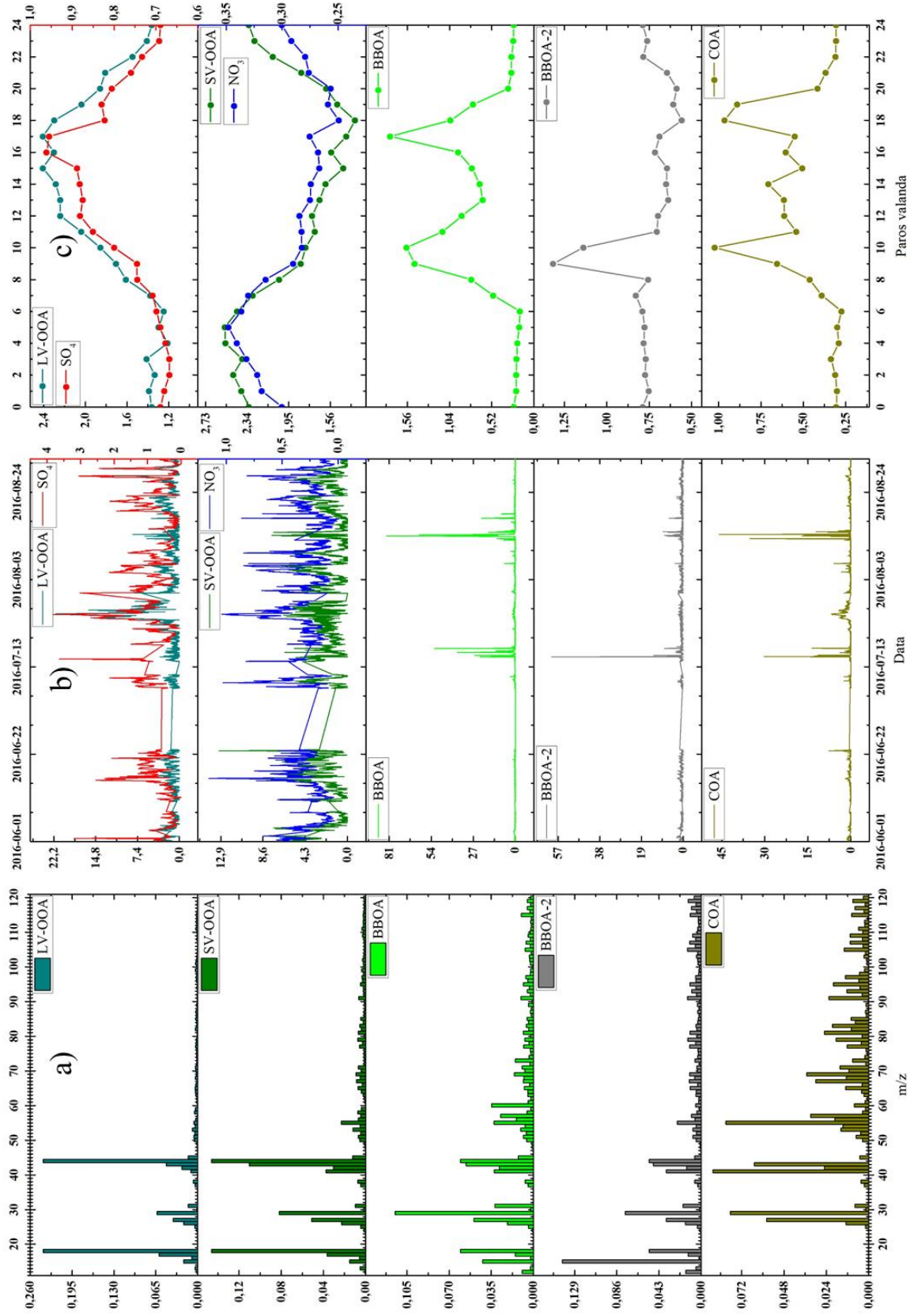


13 pav. Sprendinių nr. 28 ir 38 faktorių spektrų palyginimas.

Sprendinių rotacinio neapibrėžtumo kontrolė šiame skyriuje atlikta naudojant „*fpeak*“ metodą, integruotą „*ME-2*“ programoje. Metodo veikimas trumpai aptartas 1.2.2 ir 2.2.2 skyriuose. „*fpeak*“ taikymo esmė – sprendinių generavimas atliekant kontroliuojamas ir išraišką (10) apytiksliai tenkinančias tiesines *G* ir *F* matricių transformacijas, siekiant gauti sprendinį geriau atspindintį realias aplinkos sąlygas. Rekomenduojama parinkti tokį „*fpeak*“ intervalą, jog būtų stebimas Q/Q_{exp} kitimas apie 10% nuo pradinės vertės [14]. Patogumo dėlei toliau dydis „*fpeak*“ bus žymimas raide ϕ . Naudojant sprendinio 38 faktorių spektrus ir jų koncentracijos laikines sekas kaip pradines sąlygas, sugeneruota 19 naujų sprendinių, esant skirtingoms ϕ vertėms: nuo -160 iki 30, žingsniu kas 10. Gautame $Q/Q_{exp}(\phi)$ ir $\sum R^2(\phi)$ pasiskirstyme (14 pav.) matyti, kad didžiausia $\sum R^2$ vertė yra taške $\phi=-60$, tačiau šiame taške didžiausia ir Q/Q_{exp} vertė, kitais žodžiais – sprendinys su $\phi=-60$ geriausiai atspindi faktorių žymenų vidutinės paros eigas, tačiau yra matematinio požiūriu prasčiausia eksperimentinių duomenų aproksimacija rinkinyje. Stiprūs motyvai šio sprendinio pasirinkimui – antrinio aerozolio faktorių (LV-OOA ir SV-OOA) laikinėse koncentracijos sekose (15 pav.) galutinai nebelieka maksimumų (liepos 15 – 17 d. ir rugpjūčio 12-15 d.), atsiradusių dėl pirminio aerozolio šaltinių įtakos, o vidutiniai paros ciklai gerai sutampa su žymenų paros ciklais. Turint omenyje tai, jog šio sprendinio Q/Q_{exp} vertė tik 9,9% didesnė už $\phi=-30$ sprendinio (14 pav. $Q/Q_{exp}(\phi)$ minimumo), $\phi=-60$ sprendinys toliau bus traktuojamas kaip galutinis.



14 pav. Q/Q_{exp} ir $\sum R^2$ priklausomybė nuo parametro ϕ . Taškai -80, -20 ir 10 atmesti dėl didelių Q/Q_{exp} verčių ($\sim 10^5$), o taške -150 $\sum R^2$ nepateiktas, nes šioje iteracijoje gauta neigiama vieno faktoriaus koreliacija su žymenimi.



15 pav. Galutinis vidutinis $p=5$ sprendinys: a) Faktorių spektrai (santykinis intensyvumas); b) koncentracijos laikinės sekos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); c) koncentracijos vidutiniai paros ciklai ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Iš NO_3 ir SO_4 laikinių eigų pašalinti epizodai, nesiję su antrinio aerozolio šaltiniais (liepos 15 – 17 d. ir rugpjūčio 12–15 d.).

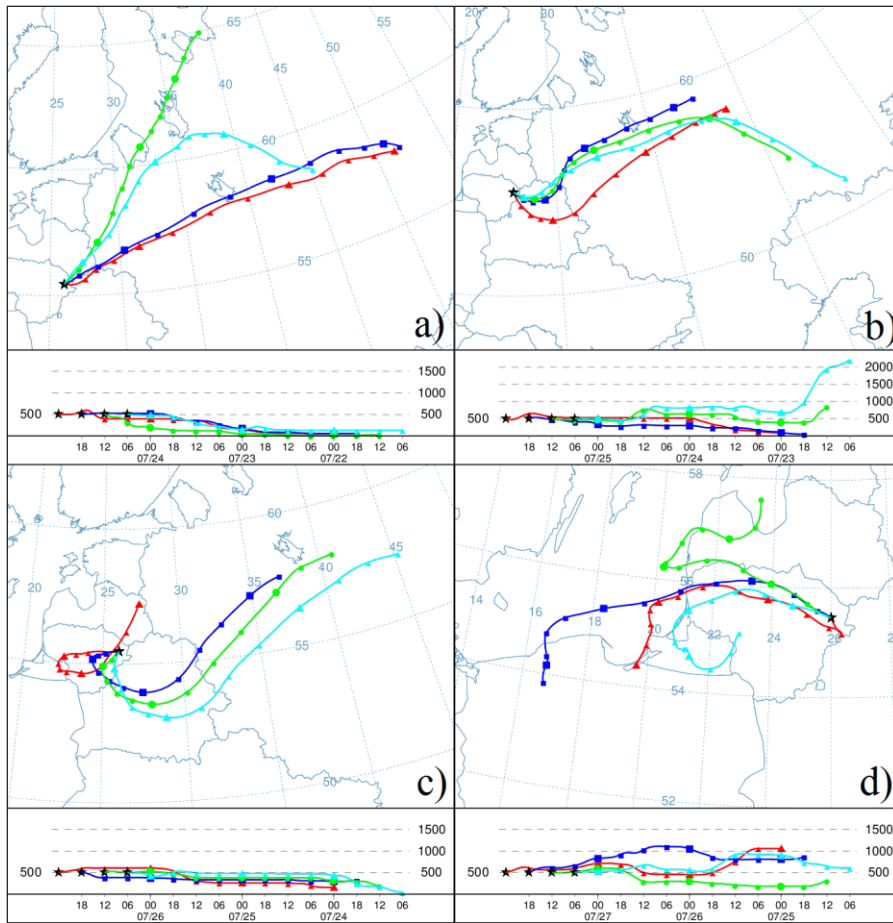
3.2.3 Aerozolio šaltinių tyrimas naudojant PMF modelio rezultatus

3.2.3.1 Koncentracijos padidėjimo epizodų analizė

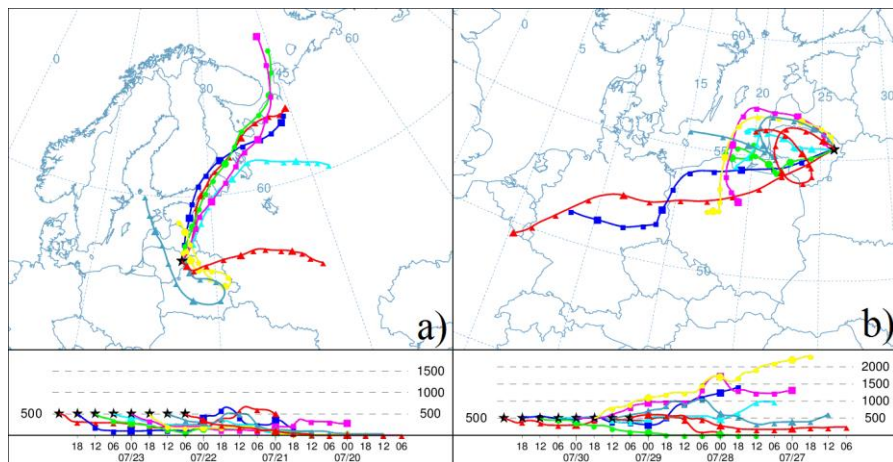
Remiantis žinomais PMF analizėje gaunamų faktorių bruožais (spektrinių bei laikinės eigos charakteristikų panašumu į literatūroje pateiktus faktorius, 3.2.1 skyrius) identifikuoti šio darbo PMF analizės faktoriai (15 pav.): 1) mažo lakumo oksiduotos organinio aerozolio dalelės (LV-OOA); 2) pusiau lakios oksiduotos organinio aerozolio dalelės (SV-OOA); 3) biomasės degimo metu susidariusios organinio aerozolio dalelės (BBOA); temperatūrinio maisto apdorojimo metu susidariusios organinio aerozolio dalelės (COA). Anksčiau minėta, jog šio tyrimo pirminio aerozolio pogrupiui priklausantys faktoriai (BBOA ir COA) yra aktyvūs tik 9 pav. žaliai ir raudonai pažymėtuose epizoduose, t.y., tik tuose epizoduose jų koncentracijos nėra artimos $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (15 pav.). Su biomasės degimu ir terminiu maisto apdorojimu susijusių šaltinių veikimas vienu metu (9 pav. žaliai pažymėtais epizodais) gali būti aiškinamas maisto ruošia lauke naudojant medienos kurą. Toks aiškinimas gali būti grindžiamas tuo, jog dėl matavimo vietovės ypatumų, šiltuoju laikotarpiu galima rekreacinė veikla prie šalia esančių Uteno ir Utenykščio ežerų bei aplinkinėse sodybose, o abu nagrinėjami koncentracijos padidėjimo epizodai yra savaitgaliai (07-15 ir 8-12 – penktadienis, 07-18 ir 8-15 – pirmadienis). Be to, faktoriai, priklausantys pirminio aerozolio pogrupiui (BBOA, BBOA-2, COA) turi paros maksimumus 9-10 val. ir 17-18 val., kas apytiksliai atitinka pusryčių ir vakarienės laikus. Iš 9 pav. raudonai pažymėtų epizodų 06-22 d. koncentracijos padidėjimas priskiriamas COA faktoriui, 07-17 – 07-18 d. – BBOA faktoriui, o 08-06 – 08-07 epizodas – abiem faktoriams.

Likęs neaptartas aerozolio koncentracijos padidėjimo epizodas – 2016 m. liepos 24 – 29 d. Faktorių laikinėse eigose 15 pav. ir I.1 pav. matyti, jog šis epizodas aproksimuojamas beveik vien tik LV-OOA faktoriumi (mažo lakumo oksiduotomis aerozolio dalelėmis). Literatūroje LV-OOA faktorius charakterizuojamas kaip regioninės reikšmės, didelio fotocheminio amžiaus organinio aerozolio frakcija [27] bei žinoma, jog atmosferoje vykstant fotocheminiams procesams ir aerozolyje esančių junginių oksidacijai, organinis aerozolis, nepriklausomai nuo kilmės, sudėtimi panašėja į LV-OOA spektrinę formą [22, 28]. Šie teiginiai rodo, jog 07-24 – 07-29 d. koncentracijos padidėjimas gali būti tolimosios oro masių pernašos rezultatas. Atgalinės oro masių trajektorijos pavaizduotos 16 pav. (epizodo metu) ir 17 pav. (prieš epizodą ir po). Grafikuose matoma, jog aptariamo epizodo metu, 24 – 26 d., vyravo rytų krypties oro masių pernaša – tai žemyninio tipo oro masių pernaša, kuriai būdinga antropogeninių aerozolio šaltinių įtaka (autotransporto emisijos, pramonės veikla vakariniuose Rusijos regionuose), tačiau šiltuoju metų laiku įtakos gali turėti ir miškų gaisrai. 17 pav. matyti, jog prieš ir po 07-24 – 29 d.

epizodo, vyrauja kitų krypčių oro masių pernaša, todėl LV-OOA faktoriaus koncentracijos padidėjimas šiame epizode yra sietinas su rytų krypties oro masių pernaša.

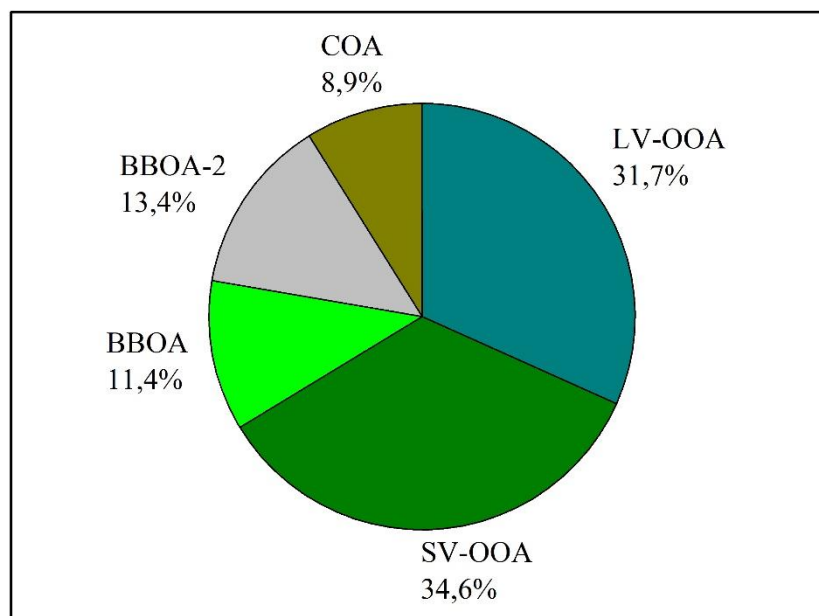


16 pav. Oro masių pernašos trajektorijos 2016 liepos 24 - 27 dienomis. a) 24 d., b) 25 d., c) 26 d., d) 27 d.



17 pav. Oro masių pernašos trajektorijos prieš 2016 liepos 24 – 29 koncentracijos padidėjimo epizodą (a) ir po jo (b).

Svarbus tiriamojo laikotarpio bruožas – pirminio aerozolio pogrupio faktorių veikimas yra epizodinis, t.y. jų pasirodymas laikinėje eigoje yra nenuolatinis ir nereguliarus, nors pagal masės dalį tiriamajame laikotarpyje COA (8,9 %) ir BBOA (11,4% + 13,4 %) yra svarbūs faktoriai (18 pav.). Visame tiriamajame laikotarpyje aktyvūs tik du faktoriai, užimantys didžiausias masės dalis – SV-OOA (34,61%) ir LV-OOA (31,66%). Žinoma, jog pastarieji faktoriai gali turėti kelis šaltinius, priklausomai nuo metų laiko (temperatūros) ir matavimo vietovės ypatumų [28].



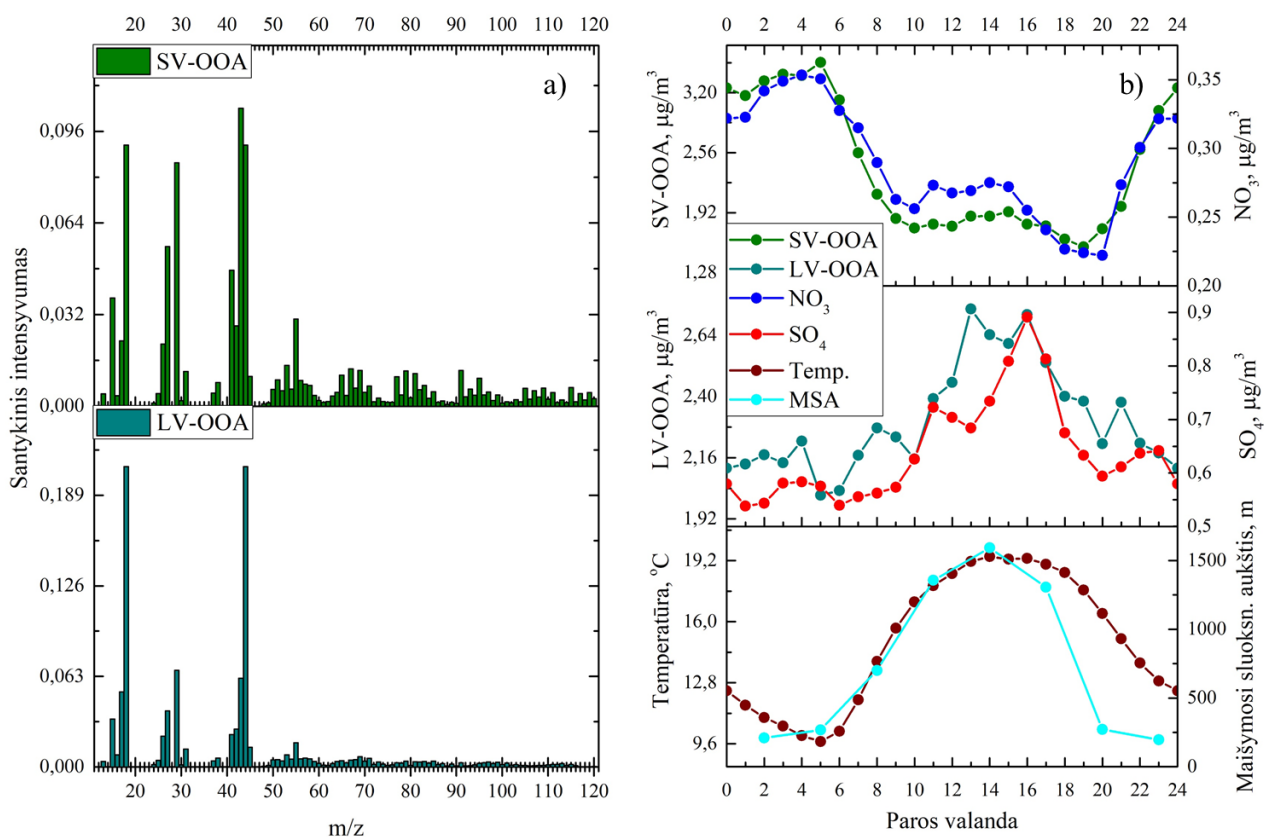
18 pav. Procentinės faktorių masės dalys tiriamajame laikotarpyje.

3.2.3.2 Antrinio aerozolio faktorių prigimties tyrimas

3.2.1 skyriuje, atliekant optimalaus faktorių skaičiaus analizę, pastebėta, jog dažname sprendinyje antrinio aerozolio faktorių laikinėse sekose yra koncentracijos maksimumai, sąlygoti pirminio aerozolio įtakos (I.1 pav.). Nors rotacinio nevienareikšmiškumo analizėje (14 pav.) pavyko rasti sprendinį, kuriame pastarojo reiškinio išvengiama (15 pav.), tačiau norint gilintis į antrinio aerozolio pogrupio faktorių savybes, patogiausia analizuoti duomenis iš periodo, kuriame nebuvo stebėtas pirminio aerozolio šaltinių veikimas. Toks laiko tarpas šio darbo duomenų rinkinyje – 2016 m. birželio 1 – 22 d.

PMF sprendimo algoritmas iš naujo paleistas naudojant tik 2016 m. birželio 1 – 22 d. duomenis. Kadangi 3.2.3.1 skyriuje teigiama, jog 2016 birželio mėnesį aktyvūs buvo tik du aerozolio šaltiniai, iš naujo neatliekama optimalaus faktorių skaičiaus sprendinyje parinkimo analizė. Iš viso sugeneruota 200

sprendinių su skirtingomis pradinėmis sąlygomis, tačiau vienodu faktorių skaičiumi: $p=2$. Iš 200 sprendinių aibės parinktas sprendinys, kurio SV-OOA ir LV-OOA paros ciklų koreliacijos su jų žymenimis (NO_3 ir SO_4) koeficientų suma didžiausia ($\sum R^2=1,61$). Šio sprendinio Q/Q_{exp} vertė (1,62062) nuo aibės globalaus minimumo (1,62061) skiriasi tik per 10^{-4} %, todėl aproksimacijos pagal kokybinį parametą yra praktiškai identiškos. Naudojant pastarojo sprendinio faktorių spektrus ir jų koncentracijos laikines sekas kaip pradines sąlygas, sugeneruotas 101 naujas sprendinys, esant skirtingoms φ vertėms: nuo -10 iki 10, žingsniu kas 0,2. Geresnės faktorių koreliacijos su žymenimis nenustatyta, todėl kaip galutinis sprendinys parinkta $\varphi=0$ iteracija. Gauti nauji SV-OOA ir LV-OOA faktorių spektrai ir vidutiniai paros ciklai pateikti 19 pav.



19 pav. PMF analizės rezultatai ir papildomi duomenys iš 2016 m. birželio 1 – 22 d. duomenų rinkinio.

a) faktorių spektrai; b) faktorių, SO_4 ir NO_3 , temperatūros ir maišymosi sluoksnio aukščio (MSA) vidutiniai paros ciklai.

Abu gauti faktoriai priklauso antrinio aerozolio faktorių pogrupiui. 1.3.3 skyriuje minėta, jog šių faktorių pavadinimo formalizmas susijęs su jų koncentracijos eigos ir vid. paros ciklo elgsena kintant temperatūrai. Šiame skyriuje pateikti faktoriai atitinka 1.3.3 skyriuje esančias formuluotes, susijusias su

šių frakcijų lakumu: SV-OOA (pusiau lakių oksiduotų organinio aerozolio dalelių) faktoriaus paros ciklas rodo neigiamą koreliaciją su vidutiniu temperatūros (19 pav.) paros ciklu ($R^2=0,83$), o LV-OOA (mažo lakumo oksiduotų organinio aerozolio dalelių) faktorius – teigiamą ($R^2=0,72$). Įtakos faktorių paros ciklams gali turėti ir maišymosi sluoksnio aukštis (savo ruožtu irgi priklausantis nuo temperatūros, MSA, 19 pav.): naktį, esant žemesniam MSA, aerozolis koncentruojamas arti pažemio (arčiau receptoriaus vietos) (SV-OOA naktinis maksimumas), o dieną, esant aukštesniam MSA, su regioninėmis oro masėmis atneštas aerozolis lengviau patenka į matavimo vietos aplinką (LV-OOA dieninis maksimumas). SV-OOA faktoriaus koncentracijos eigos koreliacija su NO_3 aiškina šią dviejų komponentų lakumu: amonio nitratas (kietoje fazėje) yra nuo temperatūros ir santykinės oro drėgmės priklausančioje cheminėje pusiausvyroje su amoniaku ir azoto rūgštimi (dujinėje fazėje) [27].

Tyrimė [40] nustatyta, jog SV-OOA tipinė faktoriaus spektrinė forma panaši į kai kurių lakiųjų organinių junginių (LOJ) oksidacijos produktų masės spektrus. Tyrimė [28] parodyta, jog miesto aplinkoje šis faktorius gali turėti kelis pirmtakus, priklausomai nuo metų laiko ir temperatūros. Esant šiltajam sezonui, miško aplinkoje gali būti stebimas didelis biogeninių lakiųjų organinių junginių (B-LOJ) oksidacijos produktų indėlis į SV-OOA antrinio aerozolio frakcijos susidarymą [41]. Turint omenyje šio darbo tyrimo laikotarpį (birželis, vasara) ir matavimo vietą (miškinga vietovė, >80 % spygliuočių medžių), tikėtina, kad įtakos LV-OOA ir SV-OOA faktoriams turi antrinio aerozolio formavimasis iš biogeninių lakiųjų org. junginių. 3 lent. pateikti šio darbo PMF analizėje gautų antrinio aerozolio faktorių spektrų palyginimai su laboratoriniais α -pineno ir β -pineno oksidacijos produktų masės spektrais. Šių junginių klasių parinkimas palygimui motyvuojamas tuo, jog α -pinenas ir β -pinenas sudaro apie 50 % biogeninių monoterpenų emisijų pasauliniu mastu [42, 43], be to, šių monoterpenų klasės junginių emisijos būdingos pušims (lot., *Pinus sylvestris*) [45]. 3 lentelėje matyti, kad PMF analizės SV-OOA faktoriaus masės spektras gerai koreliuoja su α - ir β -pineno NO_3 oksidacijos produktų aerozolio masės spektrais. Toks rezultatas indikuoja apie biogeninę SV-OOA faktoriaus prigimtį. Įdomi šio darbo PMF faktoriaus LV-OOA savybė – faktoriaus spektras gerai koreliuoja su kai kurių α -pineno oksidacijos produktų masės spektrais ir rodo didelę koreliaciją su fotochemiškai sendinto α -pineno antrinio aerozolio masės spektru ($R^2=0,94$). Anksčiau šiame darbe pastarasis faktorius sietas vien tik su žemyninio tipo oro masių pernaša, tačiau žinoma, jog organinio aerozolio oksidacija ir fotocheminis senėjimas atmosferoje lemia įvairių spektrinių formų konvergavimą į LV-OOA spektrinę formą, charakterizuojamą dominuojančiu m/z 44 signalu [22], o tyrimė [28] teigiama, jog įmanomas tiesioginis BLOJ perėjimas į mažo lakumo fazę aerozolyje. Šie teiginiai sustiprina prielaidą, kad LV-OOA faktoriaus sudėčiai pastebimą įtaką turi antrinio aerozolio susidarymas iš BLOJ, tačiau faktoriaus laikinės eigos koreliacija su SO_4 rodo galimai

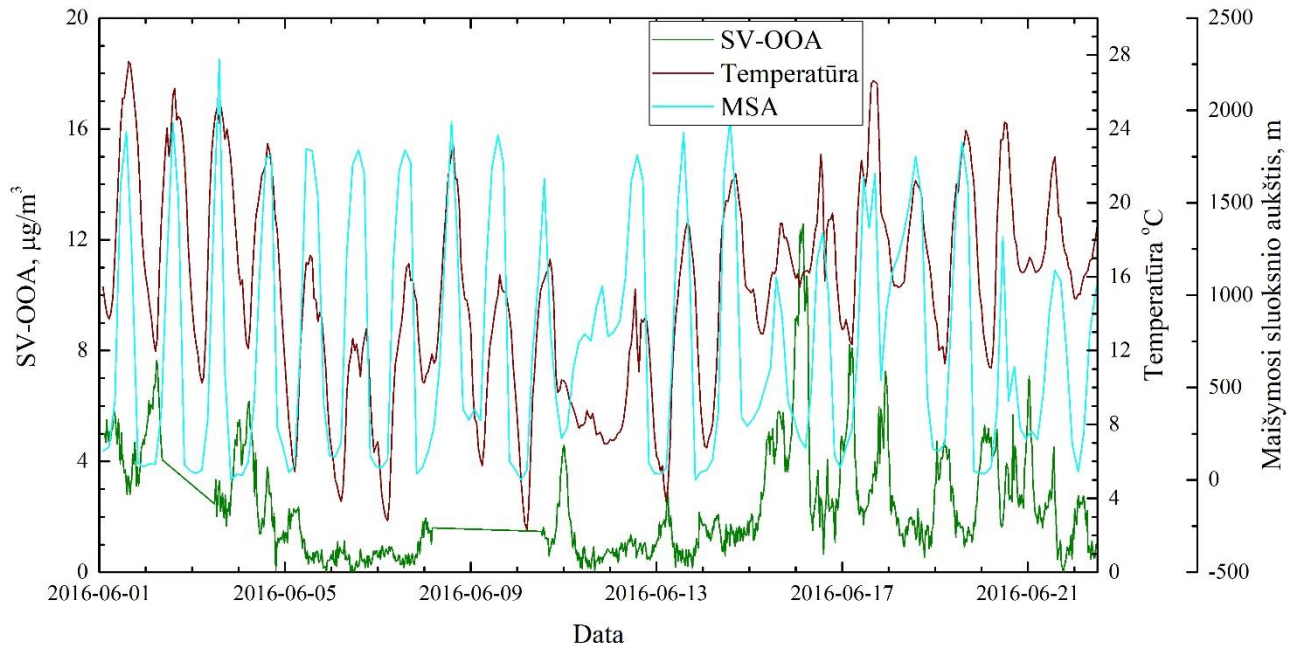
antropogeninę prigimtį. Esant šiam neapibrėžtumui sunku kiekybiškai įvertinti atskirų šaltinių indėlį į LV-OOA susidarymą.

3 lent. Šiame darbe gautų antrinio aerozolio faktorių spektrų palyginimas (R^2) su α -pineno ir β -pineno (augalų išskiriamų B-LOJ) oksidacijos produktų laboratoriniais spektrais. Skliausteliuose duoti determinacijos koeficientai, kai imami $m/z > 44$.

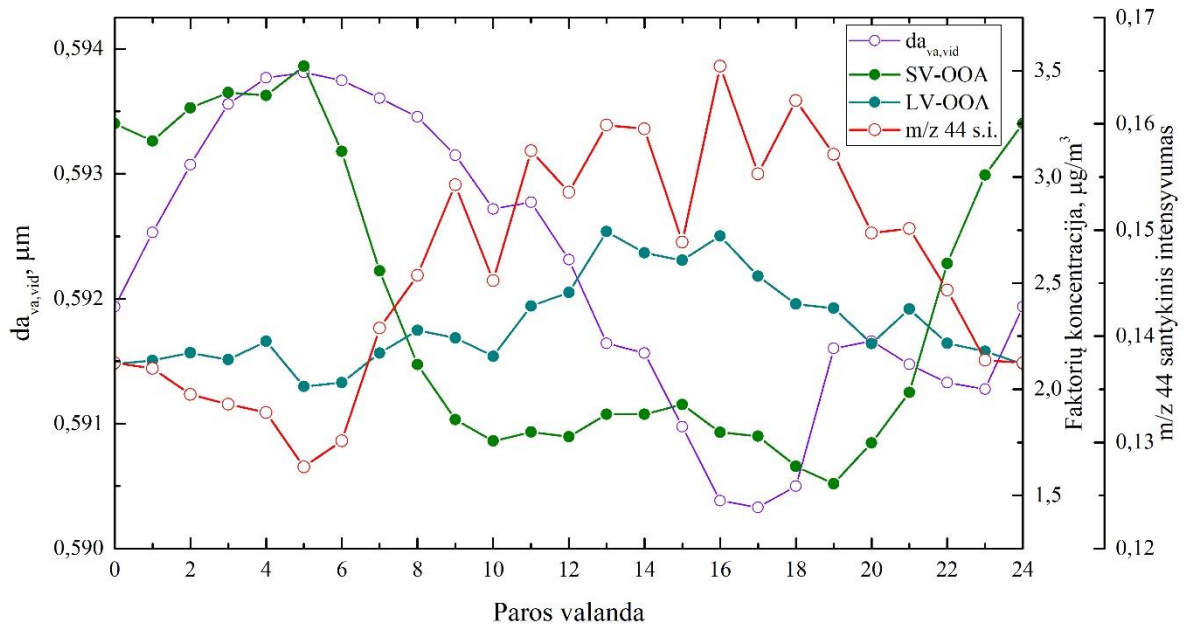
Boyd ir kt. (2015) [44]		Nah ir kt. (2016) [42]				Bahreini ir kt. (2005) [40]	
NO ₃ oksidacija						O ₃ oksidacija	
	β -pineno antrinis aerosolis	β -pineno antrinis aerosolis (šviežias)	β -pineno antrinis aerosolis (sendintas)	α -pineno antrinis aerosolis (šviežias)	α -pineno antrinis aerosolis (sendintas)	α -pineno antrinis aerosolis (generuota tamsoje)	α -pineno a.e. (generuota tamsoje, spektras matuotas nusistovėjus dalelių formavimosi procesui)
LV-OOA	0.19 (0.41)	0.11 (0.28)	0.21 (0.34)	0.42 (0.34)	0.94 (0.71)	0.31 (0.74)	0.37 (0.79)
SV-OOA	0.59 (0.82)	0.47 (0.72)	0.79 (0.77)	0.85 (0.80)	0.55 (0.73)	0.77 (0.78)	0.85 (0.78)

Aerozolių masių spektrometrijos srities literatūroje SV-OOA faktoriaus koncentracijos maksimumų pasirodymas nakties metu, esant žemesnei temperatūrai, aiškinamas lakumu [27, 28]: lakūs organiniai junginiai yra generuojami ir oksiduojasi atmosferoje dienos metu; jų oksidacijos produktai turi žemesnę garavimo temperatūrą ir, naktį sumažėjus temperatūrai, kondensuojasi ant ore jau esančių aerozolio dalelių; įdieniojus kylant temperatūrai LOJ oksidacijos produktai pereina atgal į dujinę fazę. 20 pav. pavaizduota SV-OOA faktoriaus laikinė seka, maišymosi sluoksnio aukštis (MSA) ir temperatūra. Grafike matoma, jog beveik visi SV-OOA naktiniai maksimumai sutampa su maišymosi sluoksnio aukščio minimumais. Tai reiškia, jog naktiniai pusiau lakių oksiduotų organinio aerozolio dalelių koncentracijos maksimumai gali būti žemesnio maišymosi sluoksnio rezultatas, t.y., koncentracija gali būti padidėjusi dėl sumažėjusio efektyvaus maišymosi tūrio. Siekiant nustatyti, ar SV-OOA faktoriaus koncentracijos maksimumams įtakos turi lakiųjų organinių junginių oksidacijos produktų kondensacija, toliau analizuojami aerozolio dalelių pasiskirstymo pagal dydžius duomenys nuo 0,523 μm iki 0,723 μm . I.3 pav. pavaizduota parinktų dydžių intervaluose esančių dalelių skaičiaus dinamika ir maišymosi sluoksnio aukštis. Matyti, jog dalelių skaičius parinktuose intervaluose taip pat turi maksimumus,

sutampančius su maišymosi sluoksnio minimumais, todėl naudingiau nagrinėti santykinį (dydžio intervalų atžvilgiu) dalelių skaičiaus kitimą. Tam tikslui I.4 pav. pavaizduota vidutinio aerodinaminio diametro (apibrėžimas 2.1.2 skyriuje) laikinė eiga, o 21 pav. – vidutinis paros ciklas. I.4 grafike pavaizduotų vidutinio aerodinaminio diametro ir SV-OOA koncentracijos laikinių eigų maksimumai apytiksliai sutampa, tačiau matomas $da_{va,vid}$ ir SV-OOA maksimumų trukmės skirtumas. Tai gali būti aiškinama tuo, jog SV-OOA koncentracija ir $da_{va,vid}$ yra moduluojami skirtingų meteorologinių parametru: faktoriaus koncentracija – maišymosi sluoksnio aukščio ir temperatūros, o $da_{va,vid}$ tik temperatūros. Tiek $da_{va,vid}$, tiek SV-OOA koncentracijos didėjimas ties naktinių maksimumų pradžia gali būti lemtas kondensacijos proceso, tačiau tikėtina, kad nevienalaikiai koncentracijos ir vidutinio aerodinaminio diametro mažėjimai po maksimumų (21 pav.) yra nulemti skirtingų, nevienalaikių veiksnių: SV-OOA koncentracija mažėja (skiedžiasi) dėl didėjančio maišymosi sluoksnio, o $da_{va,vid}$ mažėja dėl didėjančios temperatūros, kai išgaruoja ant dalelių susikondensavę B-LOJ oksidacijos produktai. Tai rodo ir 19 pav. bei 20 pav. matomi dėsniumai: matyti, jog maišymosi sluoksnio aukščio maksimumai ir minimumai laike yra vidutiniškai anksčiau, nei juos atitinkantys temperatūros ekstremumai. 21 pav. pateikti $da_{va,vid}$ ir faktorių koncentracijos vidutiniai paros ciklai. Matoma, kad $da_{va,vid}$, kaip ir SV-OOA, turi paros maksimumą naktį – ryte. Grafike taip pat matomas jau aptartas efektas – po 5 val. SV-OOA koncentracija krenta greitai dėl maišymosi sluoksnio aukščio didėjimo, $da_{va,vid}$, priklausantis nuo temperatūros, mažėja lėčiau. Neskaitant minėtų efektų, dėl kurių $da_{va,vid}$, ir faktoriaus koncentracijos laikinės eigos turi skirtingas formas, naktiniai – rytiniai šių dviejų dydžių maksimumai rodo, jog SV-OOA faktorius susijęs su aerolio dalelių augimo vyksmais – lakiųjų organinių junginių oksidacijos produktų kondensacija.

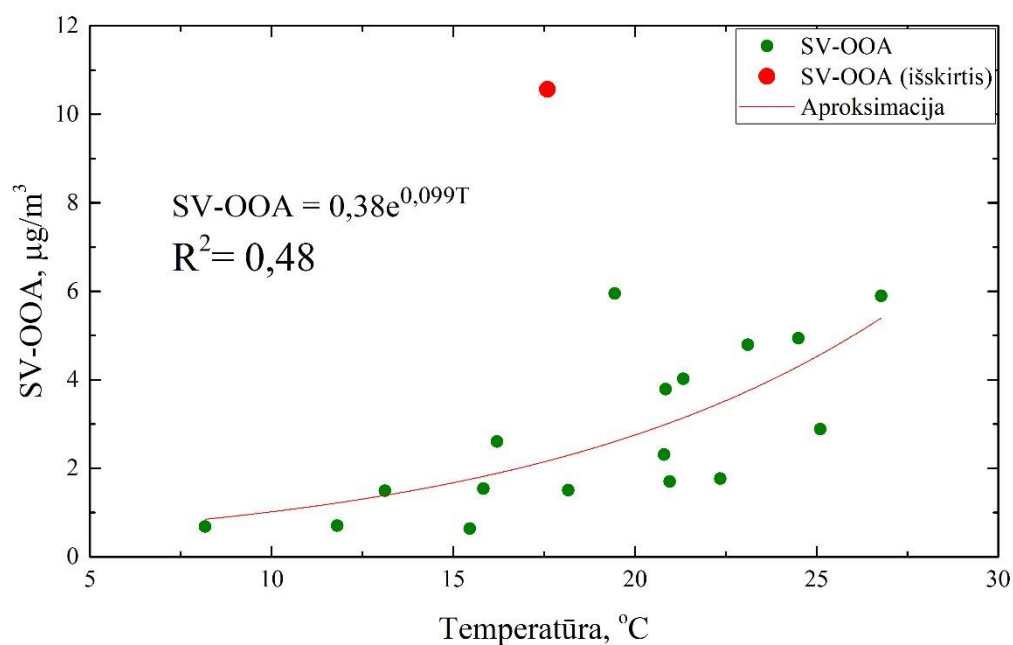


20 pav. SV-OOA faktoriaus koncentracijos, temperatūros ir maišymosi sluoksnio aukščio laikinės eigos.



21 pav. SV-OOA ir LV-OOA faktorių koncentracijų, vidutinio aerodinaminio diametro ir m/z 44 santykinio intensyvumo vidutiniai paros ciklai.

Žinoma, kad kai kurių biogeninių lakiųjų org. junginių (tame tarpe α -pineno ir β -pineno) emisijos sparta priklauso nuo temperatūros [45]. Tyrime [46] eksponentinis modelis, tipiškaai naudojamas monoterpenų emisijos priklausomybei nuo temperatūros aproksimuoti, panaudotas biogeninio antrinio aerozolio koncentracijos temperatūrinei priklausomybei nusakyti. Jei šios analizės SV-OOA faktoriaus kilmė biogeninė, tai minėtas eksponentinis modelis turėtų atspindėti faktoriaus koncentracijos kitimą. Kadangi šiame darbe sekamas formalizmas, jog dieną sugeneruoti B-LOJ oksiduoja ir naktį, sumažėjus temperatūrai, kondensuojasi ant ore esančių aerozolio dalelių, tai lyginami SV-OOA koncentracijos nakties – ryto maksimumai ir praėjusios dienos temperatūros maksimumai. Faktoriaus taškai gauti suvidurkinus koncentraciją kiekvieną parą nuo 0 val. iki 5 val., o temperatūros taškai – suvidurkinus 13 val. iki 17 val. Gautas temperatūrinės priklausomybės grafikas pavaizduotas 22 pav. Matoma, jog faktoriaus koncentracija didėja kartu su temperatūra, tačiau duomenų aproksimacija eksponentiniu modeliu duoda palyginti nedidelį determinacijos koeficientą ($R^2=0,48$). Tokį rezultatą galima sieti su tuo, jog modelis yra paremtas prielaidomis, teigiančiomis, kad meteorologinės sąlygos yra pastovios visuose taškuose, B-LOJ konversija į antrinį aerozolį vyksta akimirksniu [46]. Be to, SV-OOA koncentracijos eigai įtakos gali turėti ir nevienodas maišymosi sluoksnio aukštis taškuose, kuriuose vidurkinta faktoriaus koncentracija (20 pav.).



22 pav. SV-OOA koncentracijos priklausomybė nuo temperatūros. Raudonai pažymėtas taškas yra išskirtis (2016-06-15 – 16 d. galima žemyninės oro masių pernašos įtaka – I.2 pav. matyti padidėjusi SO_4 koncentracija.) ir į aproksimaciją neįtrauktas.

Remiantis gauta temperatūrine SV-OOA priklausomybe, galima teigti, jog šio faktoriaus pirmtakai yra augmenijos išskirtų B-LOJ oksidacijos produktai. Šį teiginį galima patvirtina ACSM organikos sando m/z 44 linijos santykinio intensyvumo paros ciklas. Tyrime [47] parodyta, jog m/z 44 linijos santykinio intensyvumas tiesiogiai proporcingas aerozolyje esančių junginių deguonies ir anglies atomų santykiui (O/C) – aerozolio fotocheminio amžiaus žymeniui. 21 pav. pavaizduotas m/z 44 santykinio intensyvumo paros ciklas gerai koreliuoja su SV-OOA paros ciklu ($R^2=0,82$): tai rodo, jog SV-OOA faktoriaus koncentracijos didėjimas lemia mažesnę ACSM organikos sando O/C santykį. Ši savybė būdinga „šviežesniai“, vietinės kilmės aerozoliui [28].

3.2.4 Rezultatų apibendrinimas

Taikant PMF metodą nustatyta, kad 2016 m birželio 1 d. – rugpjūčio 31 d. keturi organinio aerozolio šaltiniai: mažo lakumo oksiduotos organinio aerozolio dalelės (LV-OOA), pusiau lakaus oksiduoto organinio aerozolio dalelės (SV-OOA), biomasės degimo metu susidariusios organinio aerozolio dalelės (BBOA) ir terminio maisto apdorojimo metu susidariusios organinio aerozolio dalelės (COA). Nustatyta, kad pirminio aerozolio šaltinių (BBOA ir COA) veikimas yra epizodinis bei nereguliarus ir galimai susijęs su rekreacine veikla. Antrinio aerozolio šaltiniai (SV-OOA ir LV-OOA) užima didžiausias dalis pasiskirstyme pagal suminę masę (18 pav.) – 34,6 % ir 31,7 % atitinkamai. Analizuojant 2016 m. birželio mėn. duomenis nustatyta, kad SV-OOA antrinio aerozolio frakcija yra biogeninės kilmės – augalų išskirti lakūs organiniai junginiai oksiduojasi ir naktį kondensuojasi ant ore esančių aerozolio dalelių. Kita antrinio aerozolio frakcija (LV-OOA) nėra apibrėžtos prigimties: spektrinis panašumas į α -pineno oksidacijos produktus yra biogeninės kilmės požymis, tačiau ši frakcija koreliuoja su SO_4 ir rodo priklausomybę nuo oro masių pernašos krypties. Antrinio aerozolio komponentų pasiskirstymas pagal masę 2016 birželio mėn. – 50,6 % SV-OOA ir 49,4 % LV-OOA – toks rezultatas atitinka viso tyrimo laikotarpio rezultatus (52 % ir 48 %, jei įskaitomi tik antrinio aerozolio šaltiniai). Apibendrinus gautus rezultatus galima teigti, jog tyrimo vietai šiltuoju sezonu būdingas epizodinis, nenuolatinis pirminio aerozolio šaltinių veikimas, galimai susijęs su rekreacine veikla. Didžiausia PM_{10} organinio aerozolio frakcija šiltuoju sezonu – biogeninės kilmės aerozolis, sudarantis mažiausiai 34,6 % bendros organinio aerozolio masės.

Išvados

1. Lyginant teigiamo matricos faktorizavimo analizėje gautus faktorių spektrus su literatūroje pateiktais aerozolio dalelių charakteringais spektrais, nustatyta, jog rytų Lietuvoje, spygliuočių miško aplinkoje, šiltojo sezono metu vyravę organinės kilmės atmosferos aerozolio dalelių šaltiniai buvo:
 - 1) mažo lakumo oksiduotos organinės kilmės aerozolio dalelės (LV-OOA),
 - 2) pusiau lakios oksiduotos organinės kilmės aerozolio dalelės (SV-OOA),
 - 3) biomasės degimo metu susidariusios organinės kilmės aerozolio dalelės (BBOA),
 - 4) terminio maisto apdorojimo metu susidariusios organinės kilmės aerozolio dalelės (COA).
2. Nagrinėjant faktorių koncentracijų laikinių eigų tendencijas ir atgalines oro masių pernašos trajektorijas, nustatyta, jog:
 - 1) Tyrimo vietai šiltuoju sezonu būdingas epizodinis, nenuolatinis pirminio aerozolio šaltinių (terminio maisto apdorojimo ir biomasės degimo metu susidariusių organinės kilmės aerozolio dalelių) veikimas.
 - 2) Mažo lakumo oksiduotų organinio aerozolio dalelių (LV-OOA) kilmė, kai jų koncentracija viršijo tiriamojo laikotarpio vidurkį, sietina su žemyninio tipo oro masių pernaša.
3. Tiriant antrinio aerozolio faktorių savybes, nustatyta, kad:
 - 1) Pusiau lakių oksiduotų organinės kilmės aerozolio dalelių (SV-OOA) frakcijos pirmtakas šiltojo sezono metu buvo nuo temperatūros priklausančios biogeninės monoterpenų klasės junginių emisijos.
 - 2) Biogeninės kilmės antrinis aerosolis šiltojo sezono metu sudarė didžiausią bendros aerozolio masės dalį - apie 34,6 %.

Literatūros sąrašas

- [1] J. Guo, Y. Yin, J. Wu, and D. Zhao, “Numerical study of natural sea salt aerosol and its radiative effects on climate and sea surface temperature over East Asia,” *Atmos. Environ.*, vol. 106, pp. 110–119, 2015.
- [2] D. K. Singh and T. Gupta, “Effect through inhalation on human health of PM1 bound polycyclic aromatic hydrocarbons collected from foggy days in northern part of India,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 306, pp. 257–268, 2016.
- [3] J. L. Jimenez *et al.*, “Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere,” *Science*, vol. 326, no. 5959, pp. 1525–1529, 2009.
- [4] N. L. Ng *et al.*, “An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 45, no. 7, pp. 780–794, 2011.
- [5] P. Paatero and U. Tapper, “Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values,” *Environmetrics*, vol. 5, no. 2, pp. 111–126, 1994.
- [6] W. C. Hinds, *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. New York: Wiley, 1999.
- [7] P. Kulkarni, P. A. Baron, and K. Willeke, *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*. John Wiley & Sons, 2011.
- [8] C. Papastefanou, *Radioactive aerosols*. Elsevier, 2008.
- [9] P. Paatero, “Least squares formulation of robust non-negative factor analysis,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 37, no. 1, pp. 23–35, 1997.
- [10] P. Paatero, “The Multilinear Engine - A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model,” *J. Comput. Graph. Stat.*, vol. 8, no. 4, pp. 854–888, 1999.
- [11] P. Paatero, P. K. Hopke, X. H. Song, and Z. Ramadan, “Understanding and controlling rotations in factor analytic models,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 60, no. 1–2, pp. 253–264, 2002.
- [12] R. Fröhlich, “A new aerosol mass spectrometer for long-term environmental applications: performance assessment and first deployment at the Jungfrauoch,” ETH Zurich, 2015.
- [13] S. B. Gary Norris, Rachelle Duvall, Steve Brown, “EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide,” *U.S. Environmental Protection Agency Office of Research and*

Development Washington, DC 20460. 2014.

- [14] I. M. Ulbrich, M. R. Canagaratna, Q. Zhang, D. R. Worsnop, and J. L. Jimenez, “Interpretation of Organic Components from Positive Matrix Factorization of Aerosol Mass Spectrometric Data.,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 9, p. 2891, 2009.
- [15] F. Canonaco, M. Crippa, J. G. Slowik, U. Baltensperger, and A. S. H. Prévôt, “SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data,” *Atmos. Meas. Tech.*, vol. 6, no. 12, pp. 3649–3661, 2013.
- [16] M. Crippa *et al.*, “Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 12, pp. 6159–6176, 2014.
- [17] J. D. Allan *et al.*, “Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis,” *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 108, no. D3, p. n/a--n/a, 2003.
- [18] J. T. Jayne *et al.*, “Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 33, no. 1–2, pp. 49–70, 2000.
- [19] Q. Zhang *et al.*, “Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 34, no. 13, pp. 1–6, 2007.
- [20] J. L. Jimenez *et al.*, “Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer,” *J. Geophys. Res.*, vol. 108, p. 8425, 2003.
- [21] J. D. Allan *et al.*, “A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data,” *J. Aerosol Sci.*, vol. 35, no. 7, pp. 909–922, 2004.
- [22] N. L. Ng *et al.*, “Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 10, pp. 4625–4641, 2010.
- [23] N. L. Ng, M. R. Canagaratna, J. L. Jimenez, Q. Zhang, I. M. Ulbrich, and D. R. Worsnop, “Real-time methods for estimating organic component mass concentrations from aerosol mass spectrometer data,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 3, pp. 910–916, 2011.
- [24] V. A. Lanz *et al.*, “Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 214–220, 2008.
- [25] Y. L. Sun *et al.*, “Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols

- in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 4, pp. 1581–1602, 2011.
- [26] M. Crippa *et al.*, “Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 2, pp. 961–981, 2013.
- [27] V. a. Lanz, M. R. Alfarra, U. Baltensperger, B. Buchmann, C. Hueglin, and a. S. H. Prévôt, “Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 6, pp. 1503–1522, 2007.
- [28] F. Canonaco, J. G. Slowik, U. Baltensperger, and a. S. H. Prévôt, “Seasonal differences in oxygenated organic aerosol composition: implications for emissions sources and factor analysis,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 12, pp. 6993–7002, 2015.
- [29] I. M. Ulbrich, M. Lechner, and J. L. Jimenez, “AMS Spectral Database,” 2009. <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/> (2017-05-11).
- [30] P. Liu, P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, and P. H. McMurry, “Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 22, no. 3, pp. 293–313, 1995.
- [31] P. Liu, P. J. Ziemann, D. B. Kittelson, and P. H. McMurry, “Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 22, no. 3, pp. 314–324, 1995.
- [32] A. M. Middlebrook, R. Bahreini, J. L. Jimenez, and M. R. Canagaratna, “Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 46, no. 3, pp. 258–271, 2012.
- [33] S. W. Stein, P. B. Myrdal, B. J. Gabrio, D. Obereit, and T. J. Beck, “Evaluation of a new Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer for size distribution measurements of solution metered dose inhalers,” *J. Aerosol Med.*, vol. 16, no. 2, pp. 107–119, 2003.
- [34] T. B. Fields, “Aerodynamic Time-of-Flight Particle Size Measurement,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 5, pp. 726–735, 2002.
- [35] J. Volckens and T. M. Peters, “Counting and particle transmission efficiency of the aerodynamic particle sizer,” *J. Aerosol Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 1400–1408, 2005.
- [36] A. F. Stein, R. . Draxler, G. D. Rolph, B. J. B. Stunder, M. D. Cohen, and F. Ngan, “NOAA’s HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system,” *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, no.

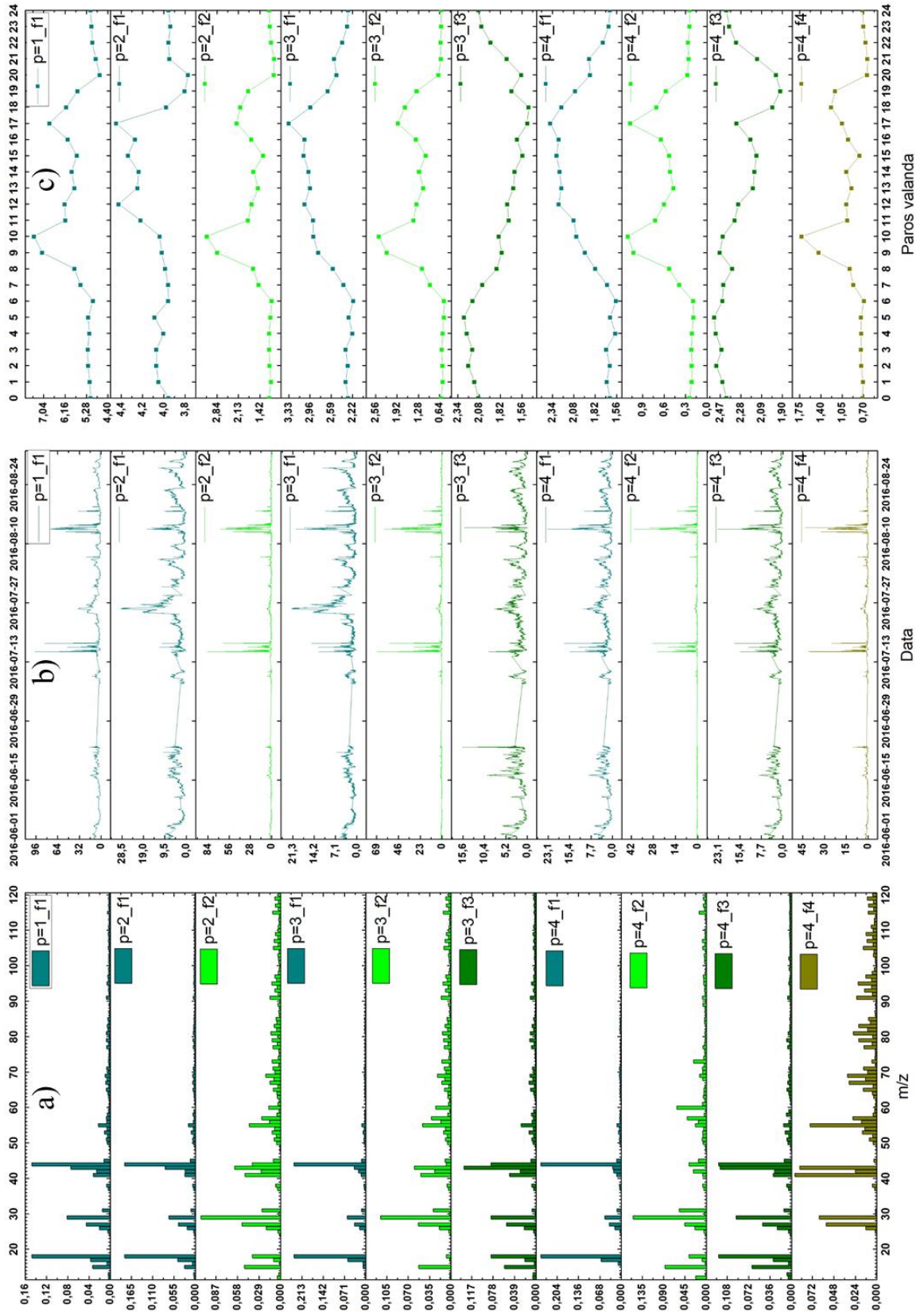
- 96, pp. 2059–2077, 2015.
- [37] G. D. Rolph, “Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY).” <http://www.ready.noaa.gov> (2017-05-11).
- [38] “READY Archived Meteorogy.” <http://ready.arl.noaa.gov/READYamet.php> (2017-05-11).
- [39] A. Augustatis *et al.*, *Sąlygiškai natūralių ekosistemų kompleksiškas monitoringas: dešimtmečio rezultatai*. Vilnius: Lututė, 2006.
- [40] R. Bahreini *et al.*, “Measurements of secondary organic aerosol from oxidation of cycloalkenes, terpenes, and m-xylene using an aerodyne aerosol mass spectrometer,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 15, pp. 5674–5688, 2005.
- [41] J. G. Slowik *et al.*, “Characterization of a large biogenic secondary organic aerosol event from eastern Canadian forests,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 2825–2845, 2010.
- [42] T. Nah, J. Sanchez, C. M. Boyd, and N. L. Ng, “Photochemical Aging of α -pinene and β -pinene Secondary Organic Aerosol formed from Nitrate Radical Oxidation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 1, pp. 222–231, 2016.
- [43] A. B. Guenther *et al.*, “The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions,” *Geosci. Model Dev.*, vol. 5, no. 6, pp. 1471–1492, 2012.
- [44] C. M. Boyd *et al.*, “Secondary organic aerosol formation from the β -pinene+NO₃ system: effect of humidity and peroxy radical fate,” *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 13, pp. 7497–7522, 2015.
- [45] V. Tarvainen, H. Hakola, H. Hellén, J. Bäck, P. Hari, and M. Kulmala, “Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine,” *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, vol. 4, no. 5, pp. 6691–6718, 2004.
- [46] W. R. Leaitch *et al.*, “Temperature response of the submicron organic aerosol from temperate forests,” *Atmos. Environ.*, vol. 45, no. 37, pp. 6696–6704, 2011.
- [47] A. C. Aiken *et al.*, “O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 12, pp. 4478–4485, 2008.

Summary

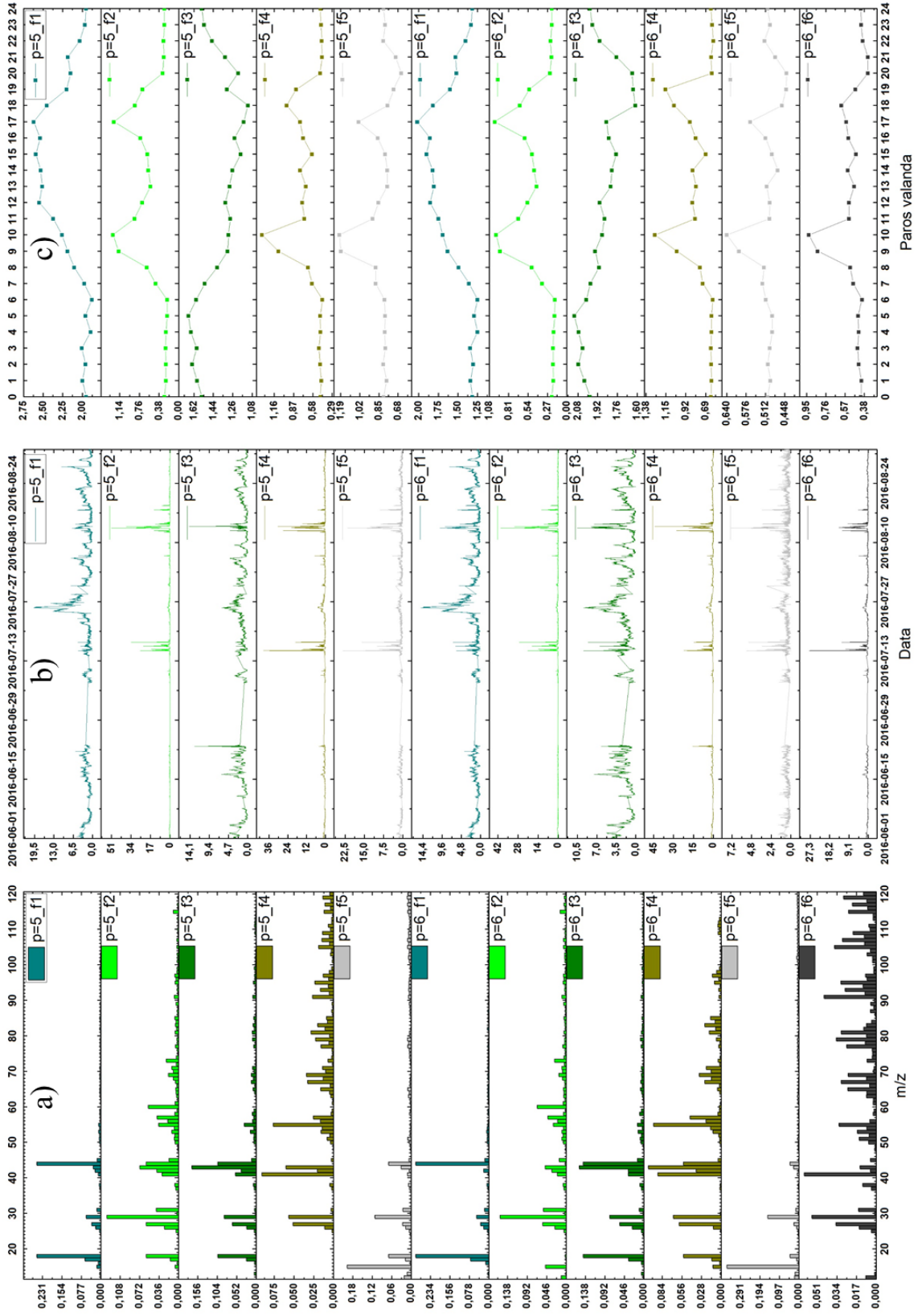
Laurynas Krikščikas, APPLICATION OF AEROSOL MASS SPECTROMETRY AND POSITIVE MATRIX FACTORIZATION FOR IDENTIFICATION OF ATMOSPHERIC FINE AEROSOL PARTICLE SOURCES IN A CONIFEROUS FOREST ENVIRONMENT, Master thesis, Vilnius University, Faculty of Physics, Department of General Physics and Spectroscopy, environmental and chemistry physics, Vilnius, 61 p., 2017.

The aim of this work is to apply methods of aerosol mass spectrometry and positive matrix factorization for identification of atmospheric aerosol sources and quantification of their contributions to the total NR-PM₁ aerosol budget. In the experimental part of this work, the concentration of non-refractory organic aerosol were measured in rural background site, Rūgštelėškis, Lithuania (2016, June 1st – August 31st). Sources of organic aerosol were apportioned by performing positive matrix factorization analysis of measured data. The main results of this work are listed below:

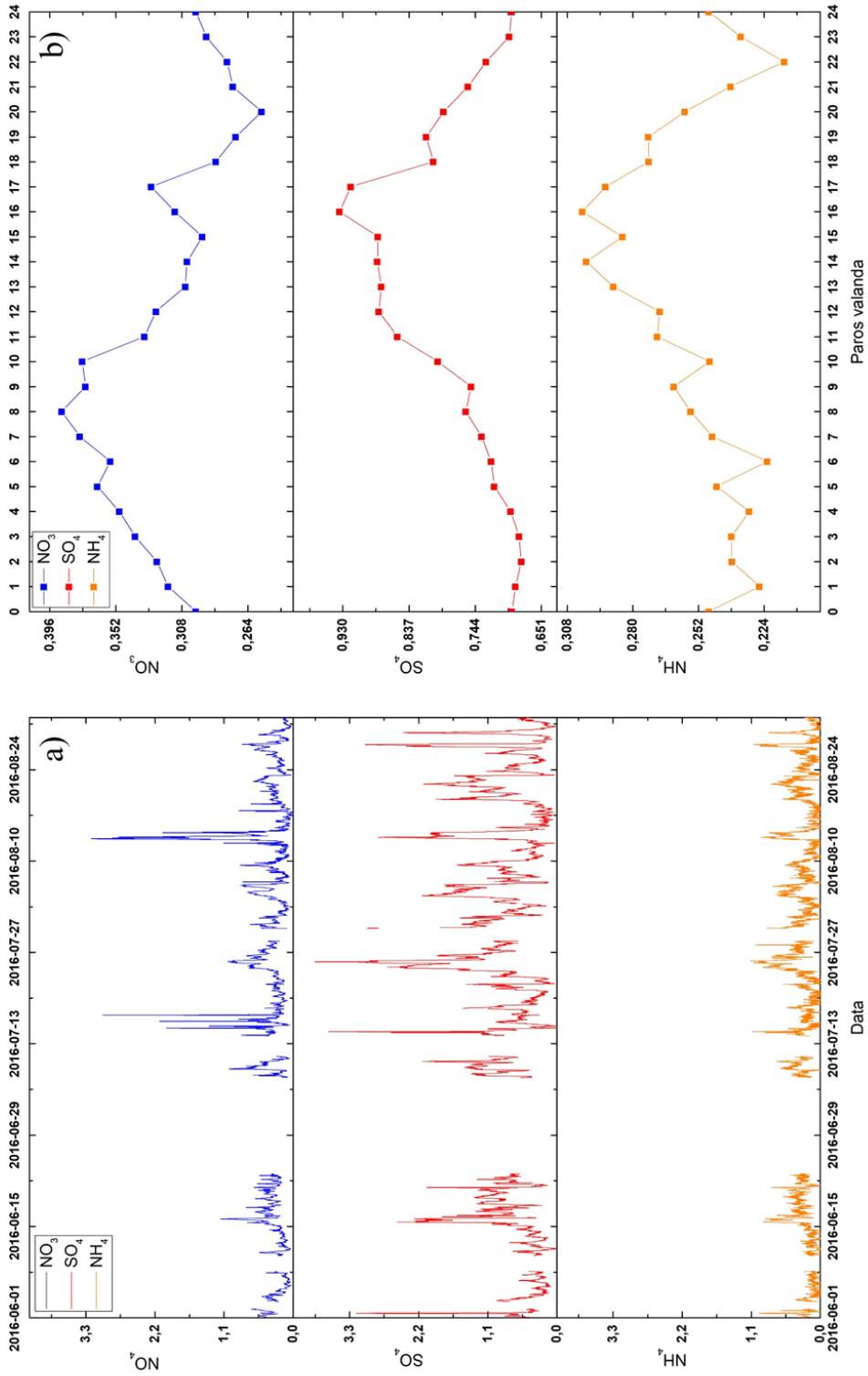
1. By comparison of factor spectra obtained in this work to known aerosol source spectra four dominant aerosol sources were identified:
 - 1) Low-volatility oxygenated aerosol (LV-OOA);
 - 2) Semi-volatile oxygenated organic aerosol (SV-OOA);
 - 3) Biomass burning organic aerosol (BBOA);
 - 4) Cooking organic aerosol (COA).
2. By application of PMF results in case analysis, it was determined that:
 - 1) Influence of primary aerosol sources in the area of this study was only episodic and related to recreational activities near the measurement site.
 - 2) Concentration peak of low-volatility oxygenated aerosol (when the concentration was above average of this study period) can be attributed to long range continental air mass transport.
3. By examination of secondary aerosol factor properties it was determined that:
 - 1) The formation of SV-OOA factor was highly influenced by VOC oxidation products derived from plant-emitted monoterpene compounds.
 - 2) Biogenic aerosol contributed around 34,6 % to total organic aerosol mass.



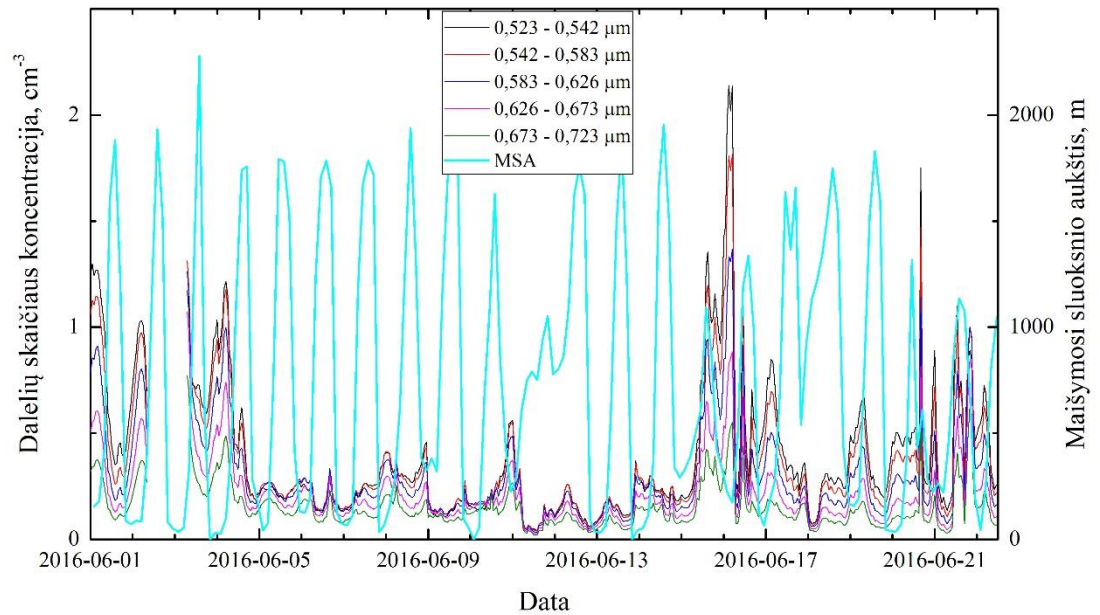
I.1 pav. Sprendinio optimalaus faktorių skaičiaus parinkimo analizės faktoriai: a) Spektrai (santykinis intensyvumas); b) koncentracijos laikinės sekos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); c) koncentracijos vidutiniai paros ciklai ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).



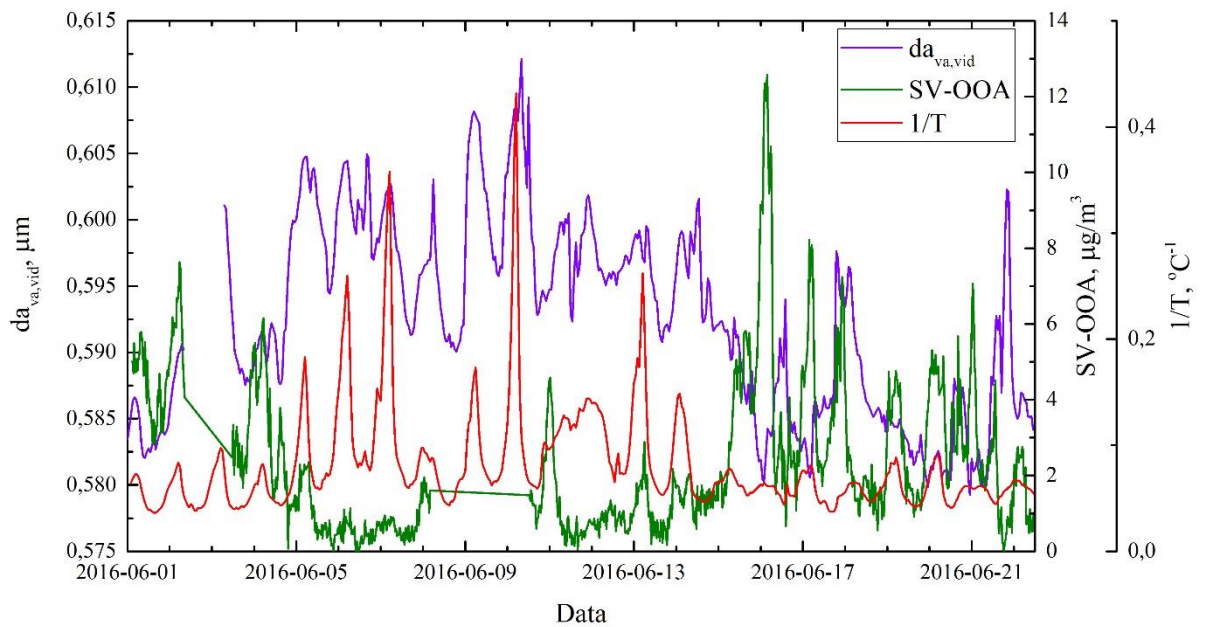
I.1 pav. tęšinsys. Sprendinio optimalaus faktorių skaičiaus parinkimo analizės faktoriai: a) Spektrai (santykinis intensyvumas); b) koncentracijos laikinės sekos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); c) koncentracijos vidutiniai paros ciklai ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).



I.2 pav. Antrinio aerosolio žymenų NO_3 , SO_4 ir NH_4 : a) koncentracijos laikinės sekos ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); b) koncentracijos vidutiniai paros ciklai ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).



I.3 pav. Dalelių, esančių aerodinaminio aerosolio spektrometro matuojamuose dydžio intervaluose, skaičiaus ir maišymosi sluoksnio aukščio laikinės sekos.



I.4 pav. Vidutinio aerodinaminio diametro $da_{va, vid}$, SV-OOA faktoriaus koncentracijos ir atvirkštinės temperatūros laikinės eigos.

Padėka

Dėkoju VMTI FTMC aplinkotyros skyriaus vadovui (taip pat ir šio darbo vadovui) dr. Vidmantui Ulevičiui už suteiktą galimybę atlikti magistro studijų baigiamąjį darbą Fizinių ir technologijos mokslų centre. Dėkoju darbo konsultantui dr. Genrik Mordui už idėjas, patarimus bei pagalbą ACMS matavimuose. Dėkoju dr. Vadimui Dudoičiui už techninę pagalbą, susijusią su APS matavimais. Ačiū dokt. Julijai Pauraiti už pagalbą parengiant PMF analizei reikalingus programų paketus darbui.

Dėkoju visiems FTMC aplinkotyros skyriaus ir branduolinių tyrimų skyriaus darbuotojams už suteiktą pagalbą magistro studijų metu.

Dalis šio darbo rezultatų (antrinio aerozolio faktorių prigimties tyrimas) pristatyti konferencijoje „Open Readings 2017“ pranešime: Laurynas Krikščikas, Steigvilė Byčenkienė, Genrik Mordas, Vidmantas Ulevičius, SOURCE APPORTIONMENT OF SECONDARY ORGANIC AEROSOL IN CONIFEROUS FOREST AREA. Open Readings; 2017 kovo 14-17 d.; Vilnius, Lietuva.

Darbo rezultatų dalis, susijusi su APS ir ACSM matavimais, šiuo metu (2017-05-29) yra rengiama spaudai.